

RIE A, N° 677.

D'ORDRE :
1428.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. A. GRUMBACH,

Agrégé des Sciences physiques.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉLECTRISATION DE CONTACT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *20* juin 1911, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN, *Président.*

BOUTY,

HALLER,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1911

SÉRIE A, N° 677.

N° D'ORDRE :

1428.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. A. GRUMBACH,

Agrégé des Sciences physiques.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉLECTRISATION DE CONTACT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *20* juin 1911, devant la Commission d'Examen.



MM. LIPPMANN, *Président.*

BOUTY, } *Examineurs.*
HALLER, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1911

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur ..	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire..	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ ..	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOUSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS ..	Chimie (Enseignement P. C. N.).
Professeurs.....	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN ..	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	N.....	Applicat. del'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	PUSEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
Professeurs adjoints...	HÉROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND ..	Géologie.
	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
Secrétaire	D. TOMBECK.	

A

MONSIEUR G. LIPPMANN,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de respectueuse
et reconnaissante affection.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

L'ÉLECTRISATION DE CONTACT.

INTRODUCTION.

Les phénomènes d'électrisation de contact peuvent se présenter sous des aspects très différents : l'un ou l'autre des corps étudiés peut être un conducteur métallique, un électrolyte ou un diélectrique solide, liquide ou gazeux. On sait que le point de départ de la théorie de Lord Kelvin et de Helmholtz est l'expérience suivante :

Si deux plateaux parallèles, l'un en zinc, l'autre en cuivre, sont mis en relation par un conducteur métallique, chacun d'eux prend une charge égale mais de signe contraire à celle de l'autre, inversement proportionnelle à la distance des deux plaques. C'est au produit de la densité électrique q par la distance D que Helmholtz a donné le nom de *moment de la couche double*.

La différence de potentiel au contact ε est liée à cette quantité par la relation

$$\frac{\varepsilon}{4\pi} = qD.$$

Il est malheureusement fort difficile de se placer dans

des conditions expérimentales bien définies; les résultats sont très variables. Ils dépendent de l'état des surfaces et aussi du milieu ambiant.

Ce fait est général; tous les phénomènes d'électrisation de contact semblent bien, conformément aux idées de Helmholtz, être localisés dans une couche excessivement mince; ils dépendront de variables souvent mal connues. On conçoit l'intérêt de toutes les recherches où l'on pourra établir une relation entre l'électrisation de contact et une modification déterminée de la surface.

Tels sont les phénomènes électrocapillaires et électrocinétiques. Dans les premiers, M. Lippmann a montré que l'électrisation de contact est fonction de l'énergie de la surface déformable. D'autre part, M. Gouy a fait varier la forme de la courbe électrocapillaire en dissolvant dans l'électrolyte des corps minéraux ou organiques.

Les phénomènes électrocinétiques (endosmose électrique, forces électromotrices de filtration, transport de suspensions dans un champ électrique) permettent d'atteindre la couche électrique de passage diélectrique-électrolyte. Ce qui différencie absolument ces phénomènes des phénomènes électrocapillaires, c'est la rigidité de la surface de séparation. Toutes les variables sont d'origine chimique, mais elles sont nombreuses et le problème général est très complexe. En particulier, les corps minéraux et plus généralement les acides, les bases et les sels, donnant lieu à des phénomènes d'ionisation, leurs dissolutions ne sont pas simplement définies par la concentration.

Aussi ai-je étudié l'influence des corps solubles non conducteurs sur l'électrisation de contact à la surface de séparation d'un diélectrique et d'un électrolyte.

Ce travail a été entièrement exécuté au Laboratoire des Recherches (Physique) de la Sorbonne.

En le dédiant à M. Lippmann, je tiens à lui adresser

mes sentiments d'affectueuse reconnaissance pour les encouragements et les conseils profonds et originaux qu'il m'a prodigués.

Je remercie bien vivement M. Guillet, Maître de Conférences, qui a témoigné au développement de ces recherches le plus actif intérêt, M. Maneuvrier, Directeur adjoint, qui a mis avec libéralité à ma disposition les ressources du laboratoire, M. Aubert, Préparateur, qui m'a prêté l'aide la plus amicale.

CHAPITRE I.

Électrisation de contact et phénomènes électrocinétiques.

I.

Si, dans l'expérience des deux plateaux métalliques en contact, on les rapproche de plus en plus, l'énergie par unité de surface croît en raison inverse de la distance. On a en effet

$$W = \frac{1}{2} \varepsilon q = \frac{\varepsilon^2}{8\pi D}.$$

Lord Kelvin ⁽¹⁾ fit observer qu'il est difficile d'admettre que cette énergie puisse dépasser l'énergie calorifique développée dans la formation de l'alliage des deux métaux. Il calcula ainsi une limite inférieure de D

$$\frac{1}{3 \times 10^7} \text{ mm.}$$

Helmholtz ⁽²⁾ déduit du principe de la conservation de l'énergie que la différence de potentiel de contact entre deux métaux est numériquement égale au travail neces-

⁽¹⁾ *Silliman's J.*, 1878, p. 38 et 258; *Nature*, 31 mars et 19 mai 1870.

⁽²⁾ *W. A.*, t. VII, 1879, p. 339.

saire à la sortie de l'unité d'électricité de l'un des métaux et à son entrée dans l'autre. Ce travail se produisant dans un espace de l'ordre intermoléculaire, il est naturel d'admettre que le potentiel varie d'une façon continue et qu'il en est de même du champ électrique; la densité électrique q sera liée au champ par l'équation de Poisson

$$(1) \quad q = - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2},$$

où x est l'abscisse comptée normalement à la surface de séparation des deux métaux.

La conséquence essentielle de l'hypothèse de Helmholtz est que la densité électrique conserve une valeur finie. En intégrant deux fois l'équation (1), on déduit que

$$\varepsilon = 4\pi\delta Q;$$

δ est l'intervalle intermoléculaire, Q la quantité d'électricité contenue dans la couche de passage par unité de section. Tout se passe comme si les deux métaux en contact constituaient un petit condensateur de capacité $\frac{1}{4\pi\delta}$ par unité de surface.

C'est sous cette forme qu'on énonce ordinairement le résultat de la théorie de Helmholtz, mais cette équivalence analytique ne doit pas faire oublier qu'il se produit une variation rapide entre l'intérieur du cuivre, par exemple, et la région limite où l'électricité tend à s'échapper de ce métal.

Ajoutons que puisque la base de ces considérations est le principe de la conservation de l'énergie, on ne pourra pas les généraliser sans précaution dans les cas d'électrolyse.

Comme la différence de potentiel est déterminée, si l'on pouvait séparer les deux corps en contact sans les décharger, ils conserveraient la densité électrique Q et

leur différence de potentiel, croissant proportionnellement à la distance, deviendrait énorme. Cette remarque a amené Helmholtz à étendre les considérations précédentes au cas de contact entre un isolant et un conducteur, le frottement étant regardé comme un moyen d'obtenir un contact plus intime des deux surfaces, ce qui explique le potentiel élevé pris par une sphère de cuivre isolée frappée avec une peau de chat. L'isolant prendrait une part au phénomène par pénétration de charge ou par faible conductibilité. Cette conception est d'autant plus admissible que l'électricité n'aura à parcourir qu'un espace de l'ordre du millionième de millimètre; l'équilibre pourra mettre cependant un temps très long à s'établir.

Giese ⁽¹⁾ et Riecke ⁽²⁾ ont transposé le problème de l'électrisation de contact dans la théorie des électrons. Celle-ci s'accorde parfaitement avec l'idée fondamentale de Helmholtz, celle de la variation d'énergie électrique dans un milieu à partir d'une distance de la surface de l'ordre intermoléculaire.

C'est en partant des considérations précédentes que Helmholtz, dans le Mémoire précédemment cité, a donné une théorie d'ensemble des phénomènes électrocinétiques. C'est l'extension au contact diélectrique-électrolyte de la relation

$$\varepsilon = 4\pi\delta Q,$$

établie pour le contact de deux métaux et déjà appliquée au contact métal-diélectrique.

Nous rappellerons d'abord les résultats expérimentaux établis actuellement, en nous bornant au strict nécessaire; nous verrons ensuite comment ils se trouvent ra-

(1) W. A., t. XXXVII, 1889, p. 576.

(2) W. A., t. LXVI, 1898, p. 545.

menés à une cause unique : l'existence d'une couche électrique à la surface diélectrique-électrolyte ⁽¹⁾.

II. — LES PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUES.

Nous parlerons ici des forces électromotrices de filtration découvertes par M. Quincke et de l'osmose électrique découverte par Porret, en laissant de côté les autres phénomènes électrocinétiques qui ne nous intéressent pas directement pour l'instant.

a. Force électromotrice de filtration. — Quand un électrolyte filtre à travers un diaphragme constitué par une

⁽¹⁾ La bibliographie des phénomènes électrocinétiques se trouve dans les Ouvrages suivants : WIEDEMANN, *Die Lehre der Elektr.*, t. II, p. 157. — WINCKELMANN, t. IV, n° 1, p. 940. — En français, CHWOLSON, *Traité de Physique*, t. IV, n° 2, et jusqu'en 1896 dans un article de M. GOURÉ DE VILLEMONTÉE, *Eclairage électrique*, 1896, p. 491 et 581. Dans ces dernières années sont parus les travaux suivants :

COEHN, W. A., t. LXIV, 1898, p. 217.

HEYDWEILER, W. A., t. LXVI, 1898, p. 525.

KNOBLAUCH, *Z. f. ph. Chem.*, t. XXXIX, 1902, p. 225.

BILLITER, W. A., t. XI, 1903, p. 937.

SMOLUCHOWSKI, *Bull. de l'Ac. des Sc. de Cracovie*, 1903, p. 182.

J. PERRIN, *J. de Chim. phys.*, t. II, 1904, n° 10; t. III, 1905, n° 1.

ASCOLI, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 898.

BAUDOUIN, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 898.

CRUSE, *Phys. Zeitschr.*, t. VI, 1905, p. 201.

SMOLUCHOWSKI, *Influence de la température* (*Ph. Z.*, t. VI, 1905, p. 529).

FRAZER, *Am. ch. J.*, t. XXXVI, 1907, p. 28.

E. GUILLAUME, *Comptes rendus*, 1908, p. 53 et 147; *Arch. des Sc. ph. et n.*, 1908, p. 29 et 139.

PERRIN, *Sur le phénomène de Bose* (*Comptes rendus*, t. CXLVII, 1908, p. 55).

HABER et KLEMENZIEWICZ, *Z. f. ph. Ch.*, t. LXVII, 1909, p. 385.

CAMERON et OETTINGER, *Phil. Mag.*, t. XVIII, 1909, p. 58.

P. GIRARD, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, 1909, p. 898.

matière non conductrice, il s'établit de part et d'autre du diaphragme une force électromotrice proportionnelle à la pression, à la résistivité du liquide et inversement proportionnelle à la viscosité de celui-ci. Elle est indépendante de l'épaisseur du diaphragme ou de la longueur du tube capillaire, du rayon du tube ou des pores et de leur nombre.

Cette loi peut s'écrire

$$E = \rho R \frac{2}{r} P$$

(E force électromotrice de filtration, P pression, ρ résistivité, r viscosité).

b. Osmose électrique. — Si l'on établit un champ électrique de part et d'autre du diaphragme considéré plus haut, le liquide se déplace, le débit est proportionnel à l'intensité du courant, le coefficient de proportionnalité étant le même que celui de la force électromotrice de filtration,

$$\Phi = \rho R \frac{2}{r} I$$

(Φ débit, I intensité du courant électrique).

Les deux phénomènes sont donc réciproques.

Les deux lois énoncées ne s'appliquent quantitativement qu'aux tubes assez longs et étroits pour que l'écoulement du liquide obéisse à la loi de Poiseuille. C'est le seul cas que nous aurons à considérer.

Le sens de la force électromotrice ou du courant liquide est tel que, pour un liquide et un diaphragme donnés, la paroi semble se charger par frottement d'électricité d'un signe déterminé, le liquide transportant de l'électricité de signe contraire.

Helmholtz suppose que, lorsque le liquide et la paroi sont en équilibre électrique, une couche double se forme

à la surface de séparation; tout se passe comme si l'électricité négative, par exemple, était liée invariablement à la paroi, soit qu'il y ait pénétration des charges, soit qu'il y ait simplement absence de glissement du liquide le long de la paroi, ce qui est d'ailleurs conforme aux expériences de Poiseuille. L'électricité est mobile mais liée au liquide, par suite soumise au frottement intérieur. Dans un champ électrique, les charges positives prendront un mouvement vers la cathode; tout le liquide intérieur prendra le même mouvement par viscosité, le phénomène sera permanent par reconstitution de la couche double au fur et à mesure que le liquide s'écoulera.

Si l'on exerce une pression hydrostatique, les charges positives sont entraînées dans le sens du courant liquide et, la couche double se reformant constamment, l'électricité positive tend à s'accumuler en aval et l'électricité négative en amont; elles se recombinent en partie par le circuit extérieur s'il y en a un, en partie par le liquide. En l'absence de circuit extérieur, il s'établira une différence de potentiel entre les extrémités qui sera telle qu'il s'écoulera par conduction ohmique autant d'électricité que le liquide en emporté par convection en sens contraire.

Nous n'entrerons pas dans les détails de la démonstration analytique bien connue de Helmholtz ⁽¹⁾, la théorie a un caractère de généralité dû à ce qu'elle ne suppose rien au sujet de l'emplacement de la couche électrique adhérente à la paroi.

La constante $\mathfrak{N}$ est le moment de la couche double, c'est-à-dire le produit de la densité superficielle q du condensateur équivalent par la distance moyenne δ des centres électrisés agissants.

⁽¹⁾ M. Perrin lui a donné une forme particulièrement simple [voir note ⁽¹⁾, p. 6], mais il a introduit la constante diélectrique dans l'expression de $\mathfrak{N}$,

Si ε est la différence de potentiel de contact

$$\mathcal{N} = q\delta = \frac{\varepsilon}{4\pi}.$$

Helmholtz suppose que tous les phénomènes se passent à des distances de l'ordre intermoléculaire, aussi n'a-t-il pas fait figurer la constante diélectrique du liquide dans cette expression, pas plus qu'en électrocapillarité.

Les diverses formes qu'on a données à cette théorie diffèrent les unes des autres par le rôle qu'on attribue au liquide et à la paroi dans la constitution du feuillet adhérent au solide (1). Les nombres très différents obtenus avec diverses parois indiquent que le phénomène ne dépend pas uniquement de la nature du liquide; M. Coehn a cherché notamment une relation entre le signe de l'électrisation et le rapport des constantes diélectriques des corps en contact. On ne possède sur ce point aucune donnée quantitative. En ce qui concerne l'influence du liquide filtrant, il faut rappeler que les travaux de M. Perrin ont mis en évidence l'influence des ions H, OH et des ions polyvalents sur le signe de l'osmose électrique.

M. Baudouin a étudié l'osmose électrique de l'alcool méthylique en se servant d'un appareil analogue à celui de M. Perrin. En plus d'expériences sur l'influence des électrolytes, il a comparé l'osmose du solvant pur et additionné de camphre à travers un diaphragme de chlorure de chrome, sans observer aucune différence supérieure aux erreurs expérimentales; l'appareil débitait 0^{cm³},1 en 100 secondes environ. L'irrégularité de l'écoulement se traduisait par des variations de 5 secondes sur le temps. En

(1) M. Lamb (*Phil. Mag.*, t. XXV, 1888, p. 52) admet qu'il se produit un glissement très faible à la paroi sous l'influence des forces électriques qui sont énormes, mais on n'a pu différentier expérimentalement cette théorie de celle de Helmholtz.

outre, la concentration du camphre n'était que de $\frac{1}{30}$ et $\frac{1}{15}$ de molécule-gramme par litre, ce qui suffit peut-être pour expliquer ce résultat négatif.

Quoi qu'il en soit, les lois de Helmholtz, telles que nous les avons énoncées, s'expliquent parfaitement par l'hypothèse de l'existence d'une couche électrique à la surface électrolyte-diélectrique, et l'étude expérimentale de l'osmose électrique et des forces électromotrices de filtration pourra nous renseigner sur les variations de la différence de potentiel au contact correspondant à des variations dans la composition chimique du liquide filtrant.

Le moment de la couche double qui définit l'électrisation de contact est calculable en fonction des données expérimentales au moyen de la double relation

$$M = \frac{E}{P} \frac{\tau_1}{\epsilon} = \frac{\Phi}{I} \frac{\tau_1}{\epsilon}.$$

Sous cette forme, les deux expressions du moment électrique ne contiennent aucun facteur géométrique; autrement dit, quand on mesurera les forces électromotrices de filtration, il faudra employer l'électromètre; au contraire, c'est le galvanomètre qui, dans les mesures d'osmose électrique, permettra de s'affranchir de toute mesure de section, largeur du tube ou épaisseur de diaphragme.

De plus, la viscosité et la résistivité de la solution n'interviennent que par leur rapport qui est à peu près indépendant de la température, tandis que ces deux quantités prises séparément diminuent d'environ 3 pour 100 par degré.

Pour obtenir une force électromotrice de filtration notable, il suffira d'accroître la pression; le liquide s'échauffera très peu par effet Joule, car il n'est soumis qu'au champ dû à la force électromotrice qui, dans mes expériences, était de quelques dixièmes de volt par at-

mosphère. Nous verrons plus loin comment on peut éliminer la polarisation des électrodes et rendre précise la mesure des forces électromotrices de filtration.

Pour calculer $\mathfrak{N}$, il faudra en outre mesurer une pression, une viscosité et une conductibilité électrique. Il s'ensuit qu'on ne peut pas simplement dissoudre dans de l'eau distillée du phénol, par exemple, pour comparer le moment électrique de la solution à celui de l'eau pure dans le même tube. La conductibilité de l'eau distillée est trop mal définie pour qu'on puisse faire ainsi des mesures quantitatives. Si beaucoup de physiciens ont employé autrefois l'eau distillée, c'est qu'ils désiraient surtout mettre en évidence l'importance du phénomène ⁽¹⁾.

Au contraire, une solution saline étendue a une conductibilité bien déterminée. Aussi ai-je opéré de la manière suivante : on compare à une solution aqueuse millimolaire de chlorure de potassium une solution de même sel au même titre total, où un certain nombre de grammes d'eau sont remplacés par une masse égale de corps soluble non conducteur. Pour cette dernière liqueur, on a

$$\mathfrak{N} = \frac{E}{P} \frac{\eta}{\rho};$$

pour la solution exempte de matière organique

$$\mathfrak{N}_0 = \left(\frac{E}{P} \right)_0 \frac{\eta_0}{\rho_0};$$

d'où

$$\mathcal{V} = \frac{\mathfrak{N}}{\mathfrak{N}_0} = \frac{\frac{E}{\bar{P}}}{\left(\frac{E}{\bar{P}} \right)_0} \frac{\eta}{\eta_0} \frac{\rho_0}{\rho} = \frac{\frac{E}{\bar{P}}}{\left(\frac{E}{\bar{P}} \right)_0} \frac{z}{r},$$

⁽¹⁾ Voir les données de M. Quincke pour divers diaphragmes : *Pogg. Ann.*, t. CXIII, 1861, p. 568. Ce Tableau est reproduit dans les Traités cités, p. 6, note ⁽¹⁾, et dans les *Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme*, de Mascart et Joubert, t. II, Chap. IV,

avec

$$s = \frac{q}{\gamma_0}, \quad r = \frac{\tilde{r}}{\tilde{\gamma}_0} = \frac{\tilde{\gamma}_0}{\gamma} \quad (\gamma \text{ conductibilité}).$$

Nous exposerons successivement la mesure des forces électromotrices et des pressions, puis celle de la viscosité et de la conductibilité relatives.

CHAPITRE II.

Mesures des forces électromotrices de filtration.

I. — ÉLECTRODES IMPOLARISABLES.

L'obstacle qu'on rencontre dès le début des mesures est la polarisation des électrodes. Il ne pourrait être question ici, d'après la nature même du liquide, d'employer comme électrodes un métal plongeant dans un de ses sels, comme l'a fait M. Saxèn ⁽¹⁾ dans son étude de l'équation de réciprocité.

Je me suis servi d'électrodes d'argent recouvert de chlorure d'argent, comme celles dont M. d'Arsonval ⁽²⁾ a enseigné l'usage. Pour éviter les forces électromotrices de dissymétrie, il faut rendre la surface du chlorure en contact avec le liquide indépendante du niveau de celui-ci dans le vase et protéger par une fermeture hermétique la partie non chlorurée du fil d'argent. Le chlorure lui-même m'a servi à sceller le fil préalablement chloruré à l'extrémité du tube de verre ⁽³⁾.

L'électrode a l'aspect d'un crayon dont le fil serait la mine. On acquiert facilement le tour de main nécessaire

⁽¹⁾ W. A., t. XLVII, 1892, p. 46.

⁽²⁾ *Archives de Physiologie norm. et path.*, juillet 1889, n° 3.

⁽³⁾ M. Hélier (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 1897) a employé le chlorure d'argent comme soudure dans un but d'ailleurs tout différent.

pour faire monter par capillarité le chlorure fondu dans la partie étirée du tube, entre le verre et le fil. Les surfaces doivent être propres et sèches; il est indispensable de dessécher le chlorure d'argent qui doit être, au moment où l'on va s'en servir, à l'état de poudre fine et non de grumeaux. Le fil d'argent de 0^{mm},5 convient bien à cet usage et l'on arrive à le recouvrir entièrement de chlorure qui le fixe en même temps dans le tube.

La dissymétrie électrique initiale disparaît rapidement quand deux électrodes, plongées dans la solution de chlorure de potassium, sont laissées quelque temps en court-circuit. Il faut, bien entendu, les conserver à l'abri de la lumière. J'ai pu utiliser plusieurs mois de semblables électrodes sans observer de force électromotrice parasite durable. Quand celle-ci se produit d'une manière permanente, il faut changer les électrodes qui sont usées.

II. — PREMIÈRES EXPÉRIENCES.

J'ai fait d'abord des essais avec des vases poreux de piles nettoyés par filtration prolongée d'eau sous pression, ainsi qu'avec de la silice en poudre. La difficulté du lavage m'a conduit à essayer le diaphragme le plus simple, c'est-à-dire le tube capillaire unique ⁽¹⁾.

L'appareil était constitué par un tube de verre formant siphon, étiré après lavage à l'acide chromique bouillant qui élimine toute trace de poussière organique et rinçage à l'eau distillée. Le tube fait communiquer deux flacons dont l'un est réuni à un compresseur et à un manomètre; le liquide contenu dans l'autre se trouve à la pression atmosphérique. Dans chaque flacon plonge une électrode impolarisable. L'électromètre capillaire est employé

(1) *Comptes rendus*, 15 novembre 1909.

comme instrument de zéro; nous verrons les détails du montage à propos des appareils définitifs.

Je vérifiai d'abord que la force électromotrice restait la même pour une pression donnée quand on réétire le tube de verre.

Voici quelques nombres :

1. *Solution de KCl dans l'eau (KCl pour 1000).*

E en $\frac{1}{10000}$ de Daniell.	P en centimètres de mercure.	$\frac{E}{P}$
970	16,8	57,8
990	17,2	56,6
970	16,6	58,2
1180	20,0	59,0
820	14,2	57,8
850	14,6	58,2

2. *Solution dans l'eau de KCl et de phénol C⁶H⁵OH.*

$\frac{\text{KCl}}{1000}$ et 56⁵ de phénol pour 1000.

E.	P.	$\frac{E}{P}$
630	16,0	39,4
475	11,8	40,2
660	16,0	41,2
630	15,4	40,9
490	12,4	39,6
650	15,9	40,9

Température 17°

La solution phéniquée a la même conductibilité électrique que la solution pure. En tenant compte de la viscosité relative, je trouvai

$$\frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{M}_0} = 0,8.$$

Une deuxième série d'expériences, absolument distincte de la précédente, me conduisit au nombre 0,78 : ce

qui était un accord satisfaisant, étant donné l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales qui, dans ces premiers essais, pouvaient atteindre 5 pour 100. Ajoutons que, comme on l'a toujours constaté pour l'eau ne contenant ni base, ni acide en quantité chimiquement appréciable, le feuillet négatif de la couche double est fixé à la paroi. Il en sera de même dans tout ce qui suivra.

Étant certain de l'existence du phénomène, je construisis l'appareil définitif qui sera décrit plus loin. Les liqueurs que j'ai expérimentées ayant été fabriquées de la même manière pendant toutes les recherches, je commencerai par donner quelques explications sur ce point.

III. — CONFECTION DES LIQUEURS.

1^{er} de chlorure de potassium pur desséché par calcination avant les pesées est dissous dans 999^{es} d'eau. C'est cette solution qui sert à fabriquer toutes les autres. Pour avoir une solution millinormale (¹) de chlorure de potassium ($KCl = 74,6$), il suffit de peser 74^{es},6 de liqueur fondamentale et de compléter à 1000^{es} avec de l'eau pure. Si l'on veut faire une solution contenant 56^{es} de phénol, par exemple, il suffit d'ajouter 56^{es} de phénol aux 74^{es},6 de solution fondamentale, on complète ensuite à 1000^{es} avec de l'eau distillée. Il est facile d'éviter des erreurs supérieures à $\frac{1}{1000}$ dans le titre de la solution fondamentale. La précision est plus que suffisante, étant donné les causes d'erreur que nous rencontrerons dans la mesure des forces électromotrices. J'ai vérifié d'ailleurs le titre et la propreté de mes solutions, en comparant de temps en temps leur conductibilité électrique à celle d'une solution de chlorure de potassium conservée uniquement pour cet usage.

(¹) J'emploie ce mot pour abrégier le discours bien qu'on rapporte en général le titre au volume et non à la masse totale.

IV. — APPAREIL DÉFINITIF.

Le siphon S terminé par la partie capillaire C est mastiqué avec du golaz en G sur une pièce de nickel N qui s'adapte exactement à une tubulure latérale A d'un flacon à trois tubulures de 300^{cm} de capacité. L'électrode E est scellée à l'extrémité du tube de verre F qui

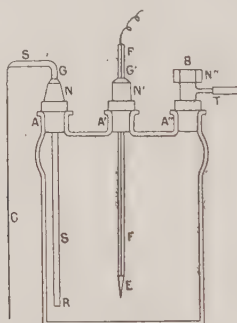


Fig. 1.

est mastiqué dans une pièce de nickel N' montée sur la tubulure centrale A'. Une troisième pièce de nickel N'', adaptée à la troisième tubulure A'', est munie d'un bouchon à vis à six pans à garniture de fibre B et d'une conduite latérale T. Celle-ci met l'appareil en relation avec une source d'air comprimé, généralement la distribution urbaine. Pour remplir l'appareil, on introduit un entonnoir dans l'ouverture que le bouchon B ferme pendant les expériences. On vide l'appareil par le même orifice au moyen d'un siphon et, avant chaque expérience, on lave l'appareil avec la solution qu'on veut expérimenter.

Les trois pièces de nickel sont fixées sur les tubulures rodées par du golaz.

Pour faciliter l'opération, la partie métallique légèrement conique qui s'engage dans le flacon a été munie de

rainures horizontales (fig. 2), qu'on remplit de mastic avant de l'entrer dans la tubulure chauffée légèrement.



Fig. 2.

On obtient ainsi des joints parfaitement étanches qui résistent aux pressions employées (de 60^{cm} à 150^{cm} de mercure).

Le tube S ne plonge pas jusqu'au fond du flacon; le niveau du liquide étant d'autre part maintenu bien au-dessus de l'orifice R, on évite ainsi l'entraînement de poussières plus lourdes ou plus légères que l'eau.

Le tube capillaire C s'engage dans une tubulure latérale d'un flacon semblable au précédent et contenant le même liquide. La tubulure centrale est occupée par la deuxième électrode et la troisième par un thermomètre.

Les deux flacons sont vernis avec de la gomme laque, à laquelle on a incorporé un peu d'éosine, et placés chacun dans un écran cylindrique qui achève de protéger l'électrode contre la lumière. On entoure la partie horizontale du siphon S d'un anneau de gomme laque ou de paraffine, pour éviter les fuites électriques par le verre humide.

Le tube T communique avec un manomètre à mercure à air libre qui permet de mesurer jusqu'à 2^{atm} . Les erreurs de lecture n'atteignant pas $0^{\text{cm}}, 2$ et, les pressions mesurées étant supérieures à 60^{cm} , on peut toujours compter sur le centième.

Dans quelques expériences où le tube capillaire était assez large pour que la variation de volume au cours d'une expérience fût appréciable, une capacité de plusieurs litres d'air était adjointe à l'appareil. Dans tous les cas,

un robinet à pointeau permet d'isoler tout le système une fois la pression cherchée atteinte.

Les deux électrodes communiquent chacune avec une des bornes centrales d'un interrupteur à bascule, dont un des couples latéraux C_3 est en court-circuit. Les bornes du troisième couple C_2 communiquent avec l'appareil électrométrique (fig. 3). Un interrupteur à quatre godets

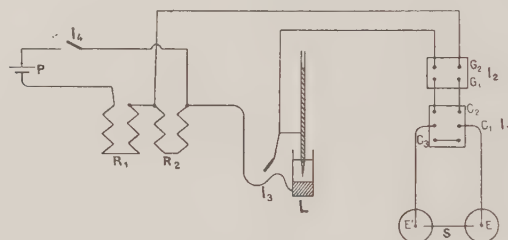


Fig. 3.

ESE', appareil de filtration; S, siphon capillaire; E, E', électrodes; I_1 , interrupteur à bascule; I_2 , interrupteur à godets; L, électromètre capillaire; I_3 , clef de l'électromètre; R_1 R_2 , boîtes de résistance; P, pile Daniell; I_4 , interrupteur.

de mercure G_1 , G_2 permet de mesurer des forces électromotrices de filtration par compression ou aspiration. Quand on ne fait pas de mesure, on laisse les électrodes en court-circuit. L'électromètre capillaire sensible à $\frac{1}{20000}$ de volt est employé comme instrument de zéro, suivant le dispositif habituel. La différence de potentiel compensatrice est prise sur une boîte de résistance de 10000 ohms jumellée avec une boîte identique; toutes deux sont parcourues par le courant provenant d'une pile Daniell.

La pression sous laquelle filtre le liquide est assez forte pour produire des forces électromotrices de l'ordre de plusieurs dixièmes de volt. Il est d'ailleurs inutile de toucher aux fiches des unités de la boîte de résistance, la force électromotrice une fois établie subissant encore des oscillations de l'ordre de quelques dix-millièmes de volt.

V. — ÉTALONNAGE DE L'APPAREIL.

Cette opération consiste dans la mesure de la force électromotrice de filtration par unité de pression, quand on fait filtrer la solution pure au titre $\frac{\text{KCl}}{1000}$ pour 1000 dans le tube capillaire. Dans les premiers jours où je me servis de l'appareil, je commençai par faire un grand nombre de mesures dont je prenais la moyenne. Mais je m'aperçus que l'écart inférieur était toujours plus petit que l'écart supérieur. C'est que le régime permanent électrique met un temps relativement long, souvent un quart d'heure, à s'établir. Je fus amené ainsi à m'imposer comme règle de n'admettre comme valables que les forces électromotrices qui demeurent fixes à pression constante pendant au moins 10 minutes.

J'ai rencontré de plus le phénomène de baisse de la force électromotrice d'une journée à l'autre que M. Quincke avait signalé dès ses premières expériences. Dans mes expériences d'étalonnage, cette variation a duré 6 jours. J'ai constaté ensuite l'invariabilité du coefficient de proportionnalité pendant 10 jours. C'est le nombre trouvé ainsi qui m'a servi de base comparative dans les expériences ultérieures.

Exemple d'une mesure (10 jours après le remplissage) :

(Pression constante = 89,5^{cm.})

Temps en minutes, compté depuis l'établis- sement de la pression.	Force électromotrice de filtration en $\frac{1}{10\,000}$ Daniell.
8	Instable
13	5490
19	5490
20	5480
24	5480
27	5480
30	5480

D'où

$$\frac{E}{P} = \frac{5480}{89,5} = 61,2.$$

On vérifie, avant et après l'expérience, l'absence de force électromotrice de dissymétrie ou de polarisation. Dans les cas assez rares où il s'en produit, la correction est de un ou deux millièmes de Daniell, ce qui est absolument négligeable. Je donnerai ici le détail numérique de l'éta-
lonnage de l'appareil. L'unité de pression est le centimètre de mercure, l'unité de force électromotrice le dix-millième de Daniell.

Le jour du remplissage :

E.	P.	$\frac{E}{P}$
3510	52,8	66,6
6580	98,7	66,6
6040	91,0	66,4

Un jour après :

5260	80,8	65,1
6030	93,3	64,8
6640	100,2	66,3
3230	49,9	64,7
3585	52,7	66,1

Moyenne..... 65,4

Deux jours après :

Moyenne..... 63,4

Trois jours après :

La moyenne est 62,0

Ecarts + 0,85, - 0,37

Cinq jours :

Moyenne..... 62,5

Six jours :

Moyenne 61,0

Sept jours :

Moyenne 61,0
Écarts $+ 1,0, - 0,7$

Huit jours :

Moyenne 61,2
Écarts $+ 1,3, - 0,5$

Neuf jours :

3320	54,7	60,58
3980	64,5	61,70
4740	77,0	61,55
5490	89,0	61,68
6330	102,3	61,28
Moyenne.	61,16	
Écarts	$+ 0,55, - 0,54$	

(Ces nombres, comme les suivants, sont obtenus par la méthode correcte indiquée plus haut ; la seconde décimale figure pour le calcul de la moyenne.)

Dix jours :

Moyenne 61,2 ($+ 0,25, - 0,25$)

Onze jours :

Moyenne 61,25 ($+ 0,30, - 0,37$)

Ces expériences ont été faites entre 16°,6 et 18°,5 ; il était intéressant d'avoir l'ordre de grandeur du coefficient de température.

Un jour d'hiver, je laissai donc l'appareil se refroidir jusqu'à 8°, une fois le régime permanent atteint, et le laissant se réchauffer, je fis des mesures à 12° et 17°.

Les résultats furent les suivants :

E.	P.	$\frac{E}{P} = a.$	$\theta.$
4300	68,3	62,96	⁰ 8,9
4500	72,2	62,32	12,2
4800	77,2	62,17	12,4
3830	62,6	61,16	17

En portant les températures en abscisse et les valeurs de a en ordonnée, on obtient une droite

$$a = a_{17^{\circ}} [1 + 0,003 (17 - \theta)].$$

Quand la température s'élève de 1° , a décroît de 0,003 de sa valeur; ce qui concorde en signe et en ordre de grandeur avec le nombre donné antérieurement par MM. Cameron et Oettinger ⁽¹⁾, pour une solution *diluée* de chlorure de potassium (0,0028).

Je désirais d'ailleurs simplement vérifier que les mesures de forces électromotrices de filtration peuvent se faire à la température du laboratoire, sans dispositif thermostatique spécial.

Vers 18° , la constante du tube capillaire employé, c'est-à-dire la force électromotrice par centimètre de mercure, est donc

$$a = \frac{E}{P} = 61,2$$

(0,00612 Daniell, centimètre de mercure), nombre certainement exact à $\frac{4}{200}$ près.

VI. — REMPLISSAGE DE L'APPAREIL AVEC DIFFÉRENTS LIQUIDES.

Pendant toute la série d'expériences qu'on fait avec un même tube capillaire, il faut autant que possible laisser

⁽¹⁾ Voir note ⁽¹⁾, p. 6.

le siphon toujours rempli de liquide. On évite ainsi l'introduction des poussières de l'air et les phénomènes de variation passagère de la force électromotrice sont accélérés.

Quand l'appareil est vidé par siphonnage, on lave les flacons avec le liquide qu'on substitue au précédent. On opère le remplissage définitif et l'on établit une pression assez forte, 90^{cm} de mercure, par exemple, pour chasser rapidement le premier liquide du siphon, dont la capacité totale est d'environ $2^{\text{cm}},3$. On perd les premières portions qui s'écoulent et, quand 6^{cm} ou 7^{cm} ont passé à travers le tube capillaire, on plonge la pointe dans le deuxième flacon rempli aussi du liquide à expérimenter. L'appareil est alors prêt à fonctionner.

Si une poussière s'introduit dans le tube, on en est averti par la lenteur du déplacement du ménisque de l'électromètre, qui semble devenir paresseux et peu sensible, même pour de fortes pressions.

On renverse le sens du courant liquide en aspirant l'air contenu dans le premier flacon, au moyen d'une trompe à eau, et l'on facilite l'entraînement de la poussière en chauffant légèrement le tube capillaire pour diminuer la viscosité du liquide. Si l'on cherchait à expulser le corps étranger par compression, on l'engagerait dans le tube toujours un peu conique et il faudrait briser la pointe pour le retirer, ce qui est une cause de retard, puisqu'on doit alors attendre de nouveau que l'équilibre électrique s'établisse.

La filtration des liqueurs sur papier est à éviter; les solutions ainsi traitées ont mis toujours beaucoup plus de temps à atteindre le régime permanent, même lorsqu'aucun filament n'était visible dans le liquide.

VII. — FORCES ÉLECTROMOTRICES DE FILTRATION
DES SOLUTIONS ORGANIQUES.

J'ai fait une étude détaillée des variations du moment de la couche électrique en fonction de la concentration, pour les solutions des corps suivants : alcools méthylique, éthylique, isobutylique, phénol ordinaire, dont les solutions aqueuses ne montrent aucune trace d'ionisation.

Pour tirer des conclusions des nombres observés, il faut avant tout définir un état électrique stable. Ce sont les valeurs correspondantes qui peuvent seules être comparées au nombre obtenu pour la solution pure de chlorure de potassium.

L'allure du phénomène est compliquée par la présence du corps non conducteur dissous. On n'observe pas la baisse régulière rencontrée précédemment; peu de temps après le remplissage, la force électromotrice prend une valeur très inférieure à celle que donnerait la solution pure à pression égale. Au bout d'un temps variable, 48 heures en général, on la voit le plus souvent s'accroître rapidement et prendre des valeurs voisines du nombre de comparaison, quelquefois supérieures à celui-ci. Après quelques oscillations au voisinage du maximum, l'électrisation baisse plus lentement qu'elle n'est montée et finit par se fixer à une valeur voisine du nombre observé immédiatement après le remplissage. L'expérience m'a montré que, dans le cas où la solution organique est suffisamment diluée (moins de 0,3 mol-g pour 1000), les valeurs initiale et finale coïncident presque toujours à moins de 1 pour 100 près. Mais ce n'est qu'une règle empirique que j'ai évité d'appliquer. J'ai toujours continué les mesures avec la même solution, jusqu'à ce que la constante de proportionnalité demeurât la même plusieurs jours de suite. Ce qui m'a conduit parfois à faire durer plusieurs semaines une seule expérience.

Dans le cas des solutions concentrées, les valeurs initiale et finale sont en général différentes mais du même ordre de grandeur; ce qui explique le résultat obtenu dans les premières expériences avec la solution phéniquée (voir p. 14).

VIII. — DÉFINITION DU RÉGIME PERMANENT.

Premier exemple. — Les exemples qui suivent montrent comment le régime permanent s'établit :

Solution d'alcool méthylique : 1 mol-g pour 1000^g.

1 jour après le remplissage :

E.	P.	$\frac{E}{P}$
3580	66,1	54,16
4080	75,7	53,9
4570	84,3	54,21
5100	94,2	54,13
4360	80,7	54,02
3650	67,7	53,76

Moyenne..... 54,03

2^e jour :

3450	64,0	53,88
4210	77,9	54,05
5120	84,8	60,5
5250	89,8	58,5
5420	91,3	59,5

4^e jour :

Moyenne..... 56

6^e jour :

Moyenne..... 54,27

7^e jour :

3290	60,8	54,11
3850	70,9	54,31
4470	82,8	54,61
5060	93,7	54,01
4220	77,6	54,37

Moyenne..... 54,28

D'où

$$\frac{E}{P} = 54,2.$$

Deuxième exemple. — Solution de phénol : 0,318 mol-g pour 1000.

1 jour après le remplissage :

3320	62,9	52,77
4010	76,6	53,35
4760	90,3	52,71
2780	52,5	52,93

Moyenne 52,7

2^e jour :

Moyenne 51,7

3^e jour :

3330	61,4	54,22
4130	71,4	57,85
4680	80,9	57,85
5300	91,3	58,05
4370	76,3	57,37

Moyenne..... 57,8

4^e jour :

Moyenne..... 56,33

5^e jour :

3670	64,2	57,17
------	------	-------

(Une fuite dans la canalisation a arrêté l'expérience ce jour-là)

6^e jour :

Moyenne	56,34
Écarts.....	+ 0,18, — 0,28

7^e jour :

3500	62,0	56,45
4060	72,2	56,23
4740	83,7	56,63
Moyenne.....	56,43	

D'où

$$\frac{E}{P} = 56,4.$$

Troisième exemple. — Solution d'alcool éthylique
1,05 mol-g pour 1000.

Le jour du remplissage :

E.	P.	$\frac{E}{P}$
4010	78,3	51,20

Après deux jours :

3460	74,1	46,70
3780	81,0	46,66
4220	90,3	46,73
3760	80,6	46,68
3420	73,1	46,78
3180	67,3	47,25
4520	95,8	47,17
Moyenne.....	46,8	

3^e jour :

3150	64,4	48,9
3000	65,8	45,6
3730	79,0	47,22
4230	89,1	47,46
4490	94,2	47,65
4250	86,3	49,25
4000	77,2	51,8

4^e jour :

3870	63,7	60,7
4700	77,7	60,5
5250	85,2	61,6
5860	95,1	61,6
5530	90,2	61,3
4910	80,9	60,7

} à 6^h du
soir.

5^e jour :

3320	65,5	50,7
3980	76,3	52,1
4610	86,4	53,35
4980	93,9	53,0
4270	80,9	52,8
3800	73,2	51,9

} à 9^h 30^m
du matin.

6^e jour :

Moyenne.	47,7
Écarts	+ 0,5, — 0,6

7^e jour :

Moyenne.....	44,0
--------------	------

9^e jour :

Moyenne.....	45,4
--------------	------

10^e jour :

Moyenne	43,5
Écarts	+ 0,7, — 0,9

11^e jour :

Moyenne	43,5
Écarts	+ 1,5, — 0,9

12^e jour :

2630	61,1	43,05
3160	71,8	44,01
3500	80,0	43,75
3930	89,2	44,05
4050	92,9	43,60
3690	85,0	43,41
3350	76,7	43,67
3090	71,5	43,22
2760	63,6	43,4

Moyenne..... 43,5

D'où

$$\frac{E}{P} = 43,5.$$

Quatrième exemple. — Alcool isobutylique (0,35 mol-g pour 1000).

Lendemain du remplissage :

3530	67,7	52,1
3930	76,2	51,6

2^e jour :

4650	83,5	55,1
4970	89,6	55,7
4200	71,0	59,2
4730	82,6	57,5
5490	92,0	59,8
5030	85,0	59,5

3^e jour :

$$\frac{E}{P} \text{ oscille entre } 54 \text{ à } 57.$$

5^e jour :

$$\frac{E}{P} \text{ part de } 53,2 \text{ et monte jusqu'à } 58,2.$$

6^e jour :

Moyenne..... 50,0

7^e jour :

3330	62,9	52,9
3880	74,0	52,4
4640	78,7	51,3
4320	84,7	51,0
4890	95,3	51,3
4290	83,0	51,7

Moyenne..... 51,8

8^e jour :

3250	62,7	51,8
3710	71,6	51,8
4400	85,6	51,4
4690	90,1	52,0

Moyenne..... 51,8

D'où

$$\frac{E}{P} = 51,8.$$

Citons enfin, pour légitimer la définition expérimentale de l'état stable, les expériences sur une solution d'alcool éthylique à la concentration moléculaire 0,843 pour 1000. L'équilibre, atteint 16 jours après le remplissage, s'est maintenu 45 jours :

$$\frac{E}{P} \text{ moyen.}$$

Les 17 ^e jour.....	47,0
18 ^e »	47,0
19 ^e »	46,9
20 ^e »	46,9
61 ^e »	46,9

Pratiquement, on reconnaît que l'état stable est atteint quand les moyennes de 2 jours consécutifs coïncident, les écarts maximum et minimum étant voisins l'un de l'autre et inférieurs à $\frac{4}{100}$ de la quantité mesurée.

IX. — RÉSULTATS NUMÉRIQUES (ÉTAT STABLE).

La concentration x en corps non conducteur est évaluée en molécule-gramme pour 1000^g de solution qui contient toujours $\frac{\text{KCl}}{1000}$ (0^g,0746).

1. Alcool méthylique (température moyenne 18^o,2) :

x .	$\frac{E}{P}$.
0	61,2
0,542	57,1
0,672	56,4
1,00	54,2
1,45	51,0
2,00	48,9
3,11	42,3

2. Alcool éthylique (température moyenne 18^o,8) :

0	61,2
0,315	56,1
0,630	49,8
0,843	46,9
1,052	43,5

3. Alcool isobutylique (température moyenne 18^o,2) :

0	61,2
0,155	55,7
0,248	54,4
0,349	51,8
0,497	47,2
0,740	43,5
1,010	40,0
1,26	37,1
1,32	34,5

4. Phénol (température moyenne 18^o,2) :

0	61,2
0,212	58,3
0,318	56,4
0,425	54,4
0,531	50,6
0,595	45,6
0,638	41,2

La constante de proportionnalité $\frac{E}{P_1}$ est donc une fonction décroissante de la concentration. Les courbes obtenues en portant x en abscisse, $\frac{E}{P_1}$ en ordonnées, sont mal déterminées au voisinage du point $x = 0$, car il faut une quantité relativement grande de corps organique

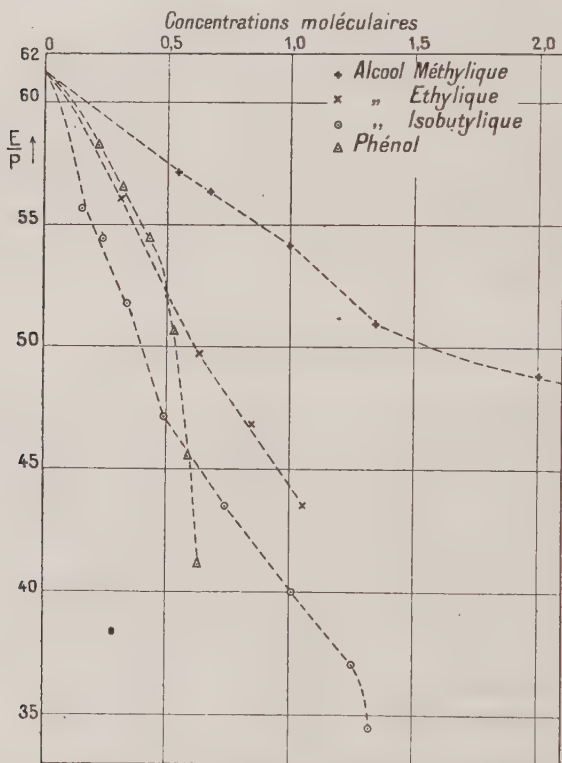


Fig. 4.

pour produire une diminution appréciable de force électromotrice. Nous verrons dans le Chapitre V qu'on peut déterminer la tangente au point $x = 0$, ce qui facilite le tracé (fig. 4).

CHAPITRE III.

Mesures de conductibilités électriques et de viscosités.

Les deux groupes de mesures qui font l'objet de ce Chapitre-ont toutes été faites dans une enceinte où la température était constante à $0^{\circ},1$ près.

Cette précaution était nécessaire, non seulement à cause de l'intérêt propre des données numériques obtenues, mais aussi pour l'usage que j'en voulais faire ici. Le rapport de la résistivité à la viscosité qui intervient dans le calcul du moment électrique n'a, en effet, d'après ce que nous avons vu plus haut, de sens déterminé que si le numérateur et le dénominateur se rapportent à la même température.

I. — CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES.

La méthode employée est celle du pont à téléphone de Kohlrausch qui donne facilement $\frac{1}{250}$ ou même $\frac{1}{500}$. Le liquide était placé dans un vase de verre de la forme indiquée par M. Arrhenius; les électrodes en platine platiné de 1^{cm} de diamètre étaient distantes de $0^{\text{cm}},4$.

J'avais calculé cette distance pour faire toutes les mesures vers le milieu du fil de platine iridié. La graduation de celui-ci avait été vérifiée au moyen d'une boîte de résistances non inductives. Dans la région employée toute correction était inutile.

Le thermostat était un vase de Dewar rempli d'eau. Le thermomètre était gradué en $\frac{1}{5}$ de degré, ce qui permet de lire $\frac{1}{20}$.

Je n'insisterai pas sur les précautions indispensables qui sont bien connues (platinage et lavage des électrodes, fixité de celles-ci par rapport aux parois du vase, etc.).

La solution de comparaison est la solution étalon au titre KCl pour 1000, ce qui permettrait d'avoir des nombres absolus en se servant des nombres donnés par M. Bouty ⁽¹⁾ pour la conductibilité des solutions de chlorure de potassium. Avant et après chaque série de mesures, je vérifiais l'invariabilité de la constante du vase au moyen de la solution de comparaison.

En général, la présence d'un corps non conducteur diminue la conductibilité des solutions salines ⁽²⁾.

C'est le cas des alcools. Le phénol, dans les limites imposées par sa faible solubilité (6,7 pour 100) à la température ordinaire, fait exception à cette règle; les solutions phéniquées ont même conductibilité que la solution pure de chlorure de potassium.

Les nombres trouvés pour les alcools sont les suivants :

1. *Alcool méthylique* (18°, 2) :

$x.$	$\frac{\gamma}{\gamma_0}$
0	1
0,542	0,979
0,672	0,971
1,00	0,950
1,45	0,943
2,00	0,929
3,11	0,723

2. *Alcool éthylique* (18°, 8) :

0	1
0,315	0,950
0,630	0,903
0,843	0,870
1,052	0,859

⁽¹⁾ *Ann. de Chim., et de Phys.*, t. III, 1884, p. 439.

⁽²⁾ STEPHAN, W. A., t. XVII, 1882, p. 673. — LENZ, *Mém. Ac. Saint-Petersbourg*, t. XXX, 1882, p. 9. — ARRHENIUS, *Z. f. Ph. Ch.*, t. IX, 1882, p. 488. — Voir aussi OSTWALD, *Lehrb. der. Allg. Chem.*, t. II, n° 1, p. 708.

3. *Alcool isobutylique* (18°, 2) :

0	I
0,155	0,992
0,248	0,977
0,349	0,954
0,497	0,915
0,740	0,865
1,010	0,812
1,263	0,744
1,324	0,739

Les courbes obtenues (*fig. 5*), en portant les concentrations x en abscisse et les conductibilités relatives $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ en

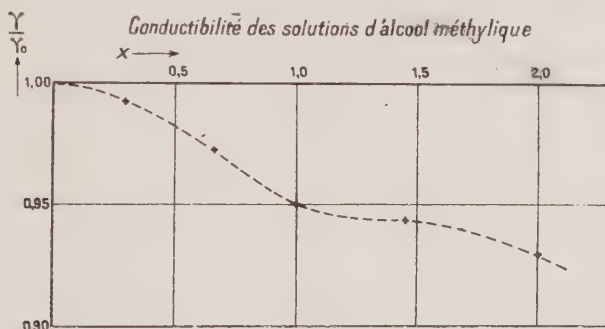


Fig. 5a.

ordonnée, sont tangentes à l'axe des x au point $x = 0$, puis ne tardent pas à prendre une allure rectiligne. A un certain moment on observe un changement de direction, ce qui correspond à un phénomène moléculaire peut-être très complexe qui se produit dans la masse de l'électrolyte.

Nous verrons plus loin quelles conséquences on peut tirer de la forme de ces courbes dans la discussion générale.

II. — MESURE DES VISCOSITÉS.

Nous avons à comparer la viscosité de chacune de nos solutions à celle de la solution étalon, qui se confond pratiquement avec celle de l'eau pure, à cause de sa grande dilution. La méthode employée est celle de Poiseuille.

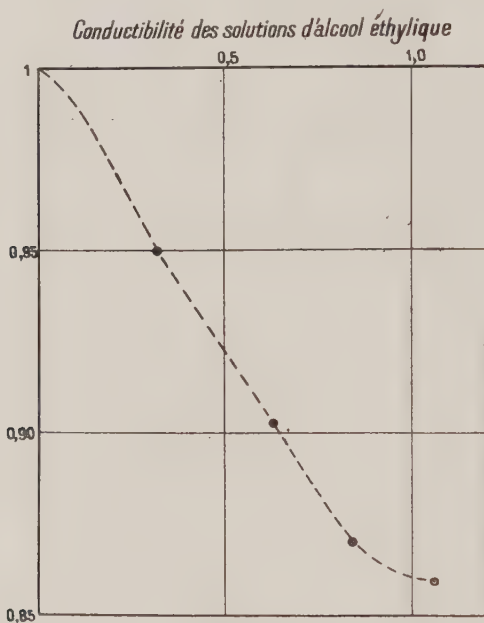


Fig. 5b.

Un volume V d'un liquide de viscosité η mettra, pour s'écouler sous la pression constante P à travers un tube de rayon intérieur r et de longueur l , un temps t donné par la relation

$$V = \frac{\pi r^4 P}{8 \eta l} t \quad \text{C.G.S.}$$

Un volume V d'eau pure mettra t_0 secondes à s'écouler

dans les mêmes conditions :

$$V = \frac{\pi r^4 P}{8 \eta_0 l} t_0,$$

d'où

$$z = \frac{r_i}{r_{i0}} = \frac{t}{t_0}.$$

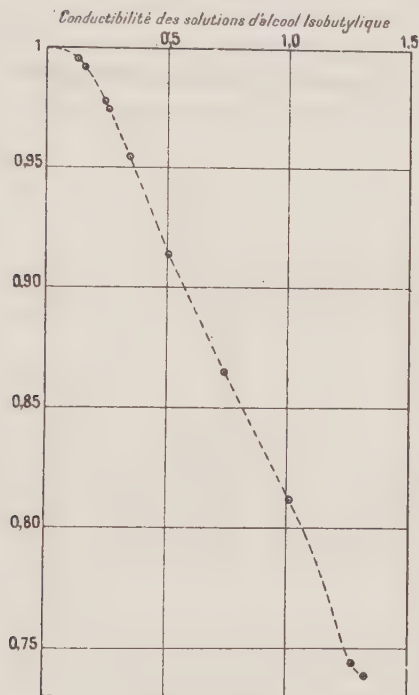


Fig. 5 c.

Le tube capillaire employé ici avait 20^{cm} de longueur et 0^{mm},5 de diamètre. Il était soudé à une boule de 32^{cm}³ de capacité entre les deux traits *a* et *b* (fig. 6). L'extrémité supérieure de l'appareil est mise en communication par un caoutchouc avec un manomètre à air libre et une capacité d'air auxiliaire. Le tout peut être mis en com-

munication avec une trompe pour le remplissage par aspiration du viscosimètre ou avec la canalisation d'air comprimé. Un premier robinet R permet d'isoler tout le système une fois la pression établie. On peut séparer le viscosimètre proprement dit du reste de l'appareil au moyen d'un deuxième robinet R'. La boule et le tube sont placés dans un vase plein d'eau. Le thermomètre est le même que dans les mesures de conductibilité.



Fig. 6.

L'extrémité du tube capillaire plonge dans un verre rempli du liquide en expérience. Pour faire une mesure, on aspire le liquide au moyen d'une trompe à eau. Quand le niveau se trouve un peu au-dessus du repère *a*, on ferme le robinet R'. Une fois l'équilibre thermique établi, on comprime l'air dans le reste de l'appareil, on ferme R

et l'on ouvre R'; on met un compteur à secondes en marche au passage du liquide en a , on l'arrête en b ; en même temps, on lit la pression. Les dimensions de l'appareil que nous avons données sont telles que l'écoulement, sous une pression de 40^{cm} , a lieu pour l'eau en un temps supérieur à 92 secondes à la température des expériences. Si l'erreur personnelle est de $\frac{2}{5}$ de seconde, l'erreur relative sur la mesure du temps est inférieure à $\frac{\frac{4}{900}}{\frac{4}{225}} = \frac{1}{225}$.

La pression de 40^{cm} est assez forte pour qu'on puisse négliger la variation de pression aux extrémités du tube capillaire due à la baisse du niveau du liquide.

Le débit est suffisamment faible pour qu'on se trouve encore dans la région du régime de Poiseuille, dont la limite est donnée par la règle de M. Couette :

$$\text{Débit par minute} < 2000r = 2000 \times \frac{1}{40} = 50.$$

De plus, comme il s'agit de mesures relatives sur des solutions diluées, dont la densité est voisine de l'unité, la correction de force vive est généralement inutile. Ce n'est que pour les plus concentrées des solutions employées qu'elle dépasse 1 pour 100.

La première opération est l'étalonnage du viscosimètre, c'est-à-dire la détermination du produit,

$$M_0 = t_0 P_0$$

pour l'eau pure. J'ai déterminé ce nombre depuis $16^{\circ},5$ jusqu'à 20° . A titre de vérification, j'ai porté les températures en abscisse et les valeurs de M_0 en ordonnée; une droite très voisine des points marqués m'a donné le coefficient moyen de température : $-0,0242$. D'autre part, on déduit des nombres donnés par les Tables de Landolt le coefficient moyen : $-0,0243$.

La concordance est satisfaisante.

A une température donnée, la viscosité sera donnée par

$$z = \frac{M}{M_0}.$$

Comme l'a montré M. Arrhenius ⁽¹⁾ dans des expériences faites à 0° et à 25°, la viscosité relative des solutions étendues est une fonction exponentielle de la concentration

$$z = A^x.$$

A la température indiquée, j'ai trouvé les nombres suivants :

Solution de	Température.	A.
Alcool méthylique.....	18,2	1,072 *
» éthylique.....	18,8	1,170
» isobutylique.....	18,2	1,312
Phénol.....	18,2	1,212

Je donnerai ici le Tableau complet des nombres trouvés pour le phénol, dont le coefficient A n'avait pas encore été déterminé :

x .	z trouvé.	$\frac{\log z}{x} = \log A$.	A, déduit des expériences à 18°, 2.
0	1	0	0
0,318	1,062	0,0830	1,210
0,425	1,085	0,0840	1,213
0,531	1,107	0,0836	1,212
0,595	1,121	0,0833	1,211
0,638	1,138	0,0863	1,224

(1) *Z. f. ph. Ch.*, t. I, 1887, p. 285. — Les concentrations des solutions organiques sont évaluées par M. Arrhenius en volumes pour 100.

CHAPITRE IV.

Calcul du moment d'électrisation.

Nous pouvons maintenant calculer le rapport du moment d'électrisation pour une des solutions étudiées, au moment de la solution étalon pour le tube capillaire employé

$$\gamma = \frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{M}_0} = \frac{\frac{E}{P}}{\left(\frac{E}{P}\right)_0} \approx \frac{\gamma}{\gamma_0}.$$

y est une fonction de la concentration x en corps non conducteur, puisque c'est le produit de trois fonctions de cette quantité.

Nous rassemblons ici tous les résultats obtenus et les valeurs de y qu'on en déduit. Notons que y , rapport de deux grandeurs de même espèce, est indépendant des unités choisies.

1. *Alcool méthylique* (18°, 2).

x .				
Concentration moléculaire	$a = \frac{E}{P}$			
pour 1000 ^g de solution.	en 10 ⁻⁴ Daniell cm de mercure.	$z = \frac{\eta}{\eta_0}$	$\frac{\gamma}{\gamma_0}$	γ .
0	61,2	1	1	1
0,542	57,1	1,038	0,979	0,948
0,672	56,4	1,047	0,971	0,937
1,00	54,2	1,072	0,950	0,901
1,45	51,0	1,11	0,943	0,874
2,00	48,9	1,170	0,929	0,869
3,11	42,3	1,28	0,783	0,693

2. *Alcool éthylique* (18°, 8).

0	61,2	1	1	1
0,315	56,1	1,053	0,950	0,917
0,630	49,8	1,103	0,903	0,811
0,843	46,9	1,138	0,870	0,759
1,052	43,5	1,185	0,859	0,723

3. *Alcool isobutylique* (18°, 2).

x .	$a = \frac{E}{P}$.	$z = \frac{\eta}{\eta_0}$.	$\frac{\gamma}{\gamma_0}$.	y .
0	61,2	1	1	1
0,155	55,7	1,043	0,992	0,963
0,248	54,4	1,070	0,977	0,929
0,349	51,8	1,100	0,954	0,887
0,497	47,2	1,144	0,915	0,807
0,740	43,5	1,226	0,865	0,753
1,010	40,0	1,313	0,812	0,697
1,263	37,1	1,410	0,744	0,636
1,324	34,5	1,447	0,739	0,603

4. *Phénol* (18°, 2).

0	61,2	1	1	1
0,212	58,3	1,038	1	0,989
0,318	56,4	1,062	1	0,979
0,425	54,4	1,085	1	0,965
0,531	50,6	1,107	1	0,915
0,595	45,6	1,121	1	0,835
0,638	41,2	1,138	1	0,766

Le moment d'électrisation est donc une fonction décroissante de la concentration en corps organique.

En portant x en abscisse et $1 - y$ en ordonnée, on obtient des courbes qui s'élèvent régulièrement au voisinage de l'origine. La variation devient moins rapide à partir d'une certaine concentration dans le cas des alcools méthylique et éthylique; l'alcool isobutylique et surtout le phénol présentent un brusque changement d'allure (*fig. 7*).

Les résultats sont bien plus nets en coordonnées logarithmiques : on portera $\log x$ en abscisse et $\log(1 - y^2)$ en ordonnée; les valeurs de ces quantités sont les suivantes :

1. *Alcool méthylique.*

x .	y .	$\log x$.	$\log (1-y^2)$.
0	1	$-\infty$	$-\infty$
0,542	0,948	$-0,2660$	$-0,9957$
0,672	0,937	$-0,1726$	$-0,9127$
1,00	0,901	$-0,0000$	$-0,7282$
1,45	0,874	$0,1619$	$-0,6271$
2,00	0,869	$0,3010$	$-0,6108$
3,11	0,693	$0,4930$	$-0,2840$

2. *Alcool éthylique.*

0	1	$-\infty$	$-\infty$
0,315	0,917	$-0,5017$	$-0,7959$
0,630	0,811	$-0,2007$	$-0,4647$
0,843	0,759	$-0,0742$	$-0,3726$
1,052	0,723	$+0,0220$	$-0,3206$

3. *Alcool isobutylique.*

0	1	$-\infty$	$-\infty$
0,155	0,963	$-0,8097$	$-1,1367$
0,248	0,929	$-0,6055$	$-0,8633$
0,349	0,887	$-0,4572$	$-0,6696$
0,497	0,807	$-0,3037$	$-0,4572$
0,740	0,753	$-0,1308$	$-0,3655$
1,010	0,697	$0,0043$	$-0,2882$
1,263	0,636	$0,1014$	$-0,2248$
1,324	0,603	$0,1219$	$-0,1959$

4. *Phénol.*

0	1	$-\infty$	$-\infty$
0,212	0,989	$-0,6726$	$-1,6576$
0,318	0,979	$-0,4965$	$-1,3768$
0,425	0,965	$-0,3715$	$-1,1675$
0,531	0,915	$-0,2746$	$-0,7852$
0,595	0,835	$-0,2254$	$-0,5157$
0,638	0,766	$-0,1954$	$-0,3840$

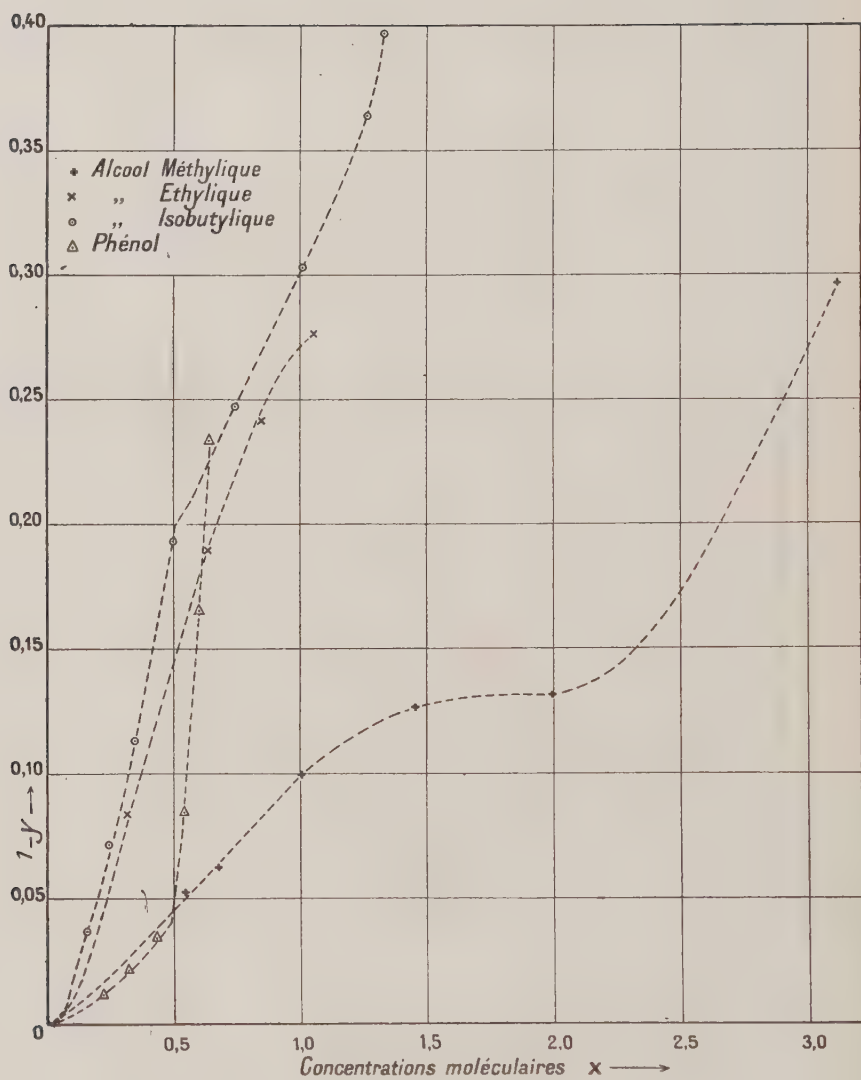


Fig. 7.

Toutes les courbes (*fig. 8 a, b, c, d*) se réduisent à des droites pour des concentrations suffisamment faibles.

Les alcools méthylique et éthylique présentent ensuite des irrégularités très marquées. En se reportant aux

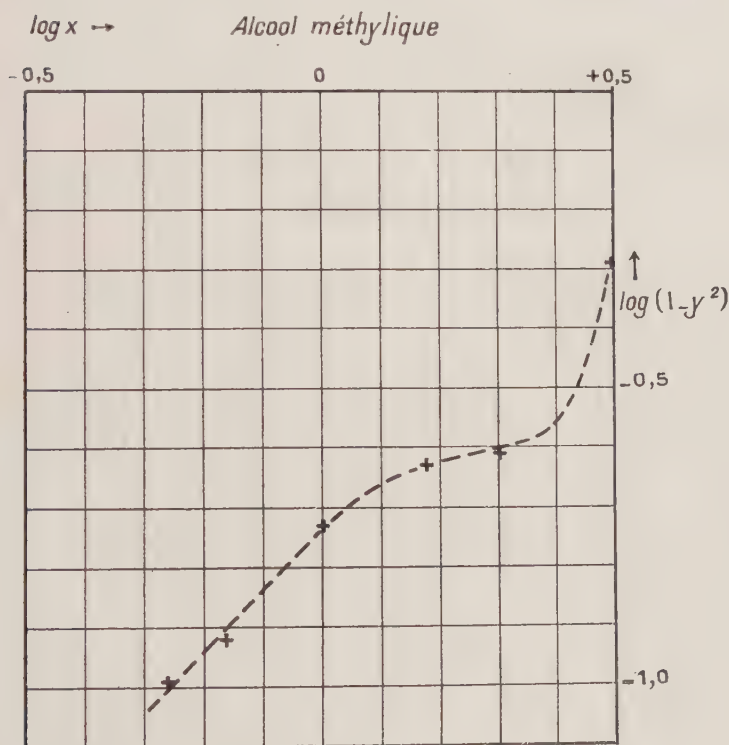


Fig. 8 a.

courbes de conductibilité, on voit également des irrégularités sur celles-ci.

L'alcool isobutylique et le phénol, corps à solubilité limitée, se comportent tout autrement.

La courbe entière se compose de deux droites distinctes. Il n'y a pas de variation brusque correspondante dans la courbe de conductibilité : le point d'intersection des deux

droites correspond à un point de la courbe des conductibilités situé sur la partie rectiligne de celle-ci. Quant au phénol, nous avons vu que la conductibilité de ses solutions est indépendante de la concentration.

On peut donc écrire

$$\log(1 - \gamma^2) = p \log x + \log \lambda,$$

ou

$$1 - \gamma^2 = \lambda x^p$$

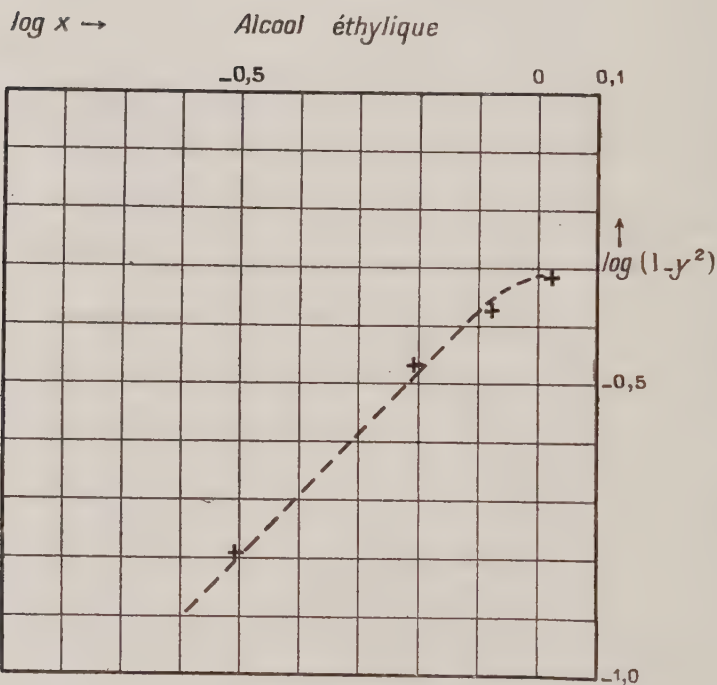


Fig. 8b.

pour des solutions diluées. Dans le cas du phénol et de l'alcool isobutylique, il y a deux droites distinctes.

Les valeurs de λ et de p sont les suivantes :

	$\log \lambda$.	λ .	ρ .
Alcool méthylique	— 0,729	0,186	1,03
» éthylique	— 0,283	0,521	1,01
» isobutylique .	I. — 0,054	0,883	1,33
	II. — 0,288	0,515	0,547
Phénol	I. — 0,567	0,271	1,65
	II. + 0,607	4,06	6,98

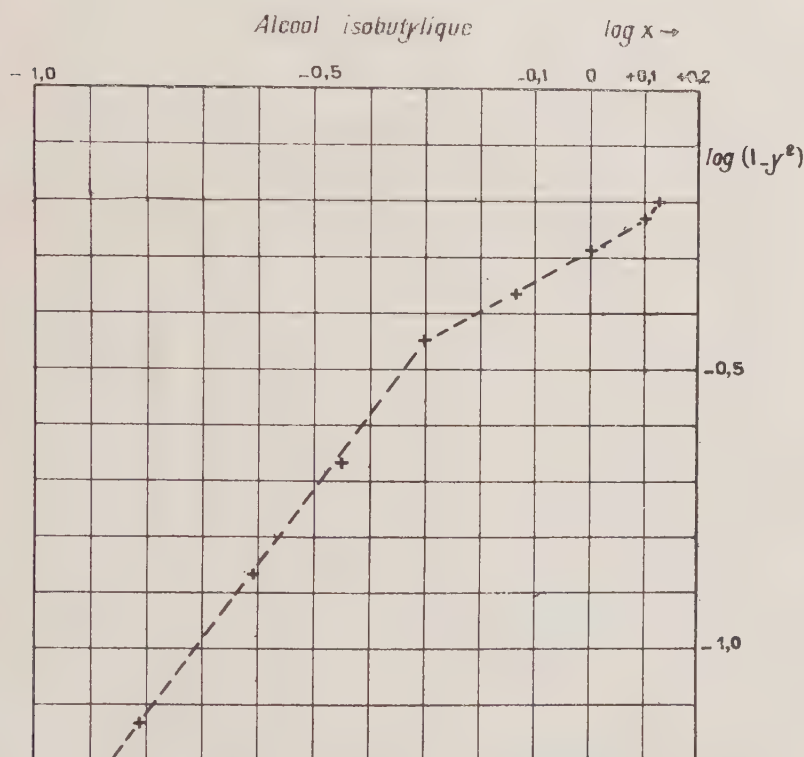


Fig. 8 c.

D'après ce que nous venons de voir, les corps à solubilité limitée étudiés se différencient des corps miscibles à l'eau en toute proportion. La régularité de la courbe de conductibilité des premiers semble indiquer qu'il ne se

produit aucun nouveau phénomène dans la masse du liquide à la concentration correspondant au point d'intersection des deux droites. La cause de la discontinuité se trouve vraisemblablement dans la couche de passage

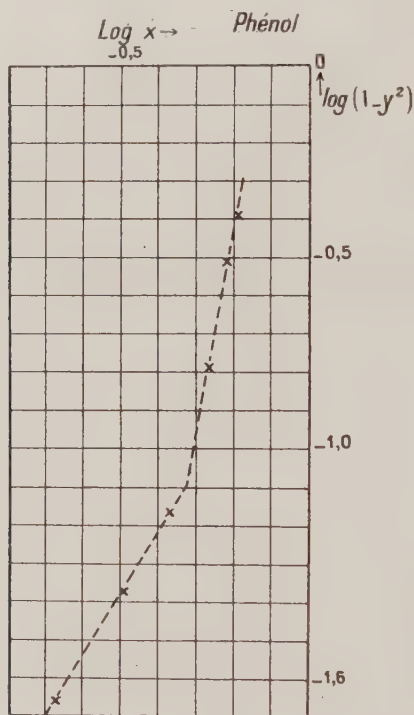


Fig. 8 d.

qui est le siège de la force électromotrice de contact. L'énergie disponible dans la couche électrique subissant une variation brusque, nous sommes naturellement amenés à préciser la notion de concentration et à étudier les relations entre l'énergie de surface et la composition chimique d'une solution.

CHAPITRE V.

Les phénomènes d'adsorbtion et l'électrisation de contact.

I. — GÉNÉRALITÉS SUR L'ADSORBTION.

Plateau ⁽¹⁾ remarqua le premier que la viscosité d'un liquide n'est pas la même à la surface que dans la masse. Ce phénomène, d'après les recherches récentes de Schütt ⁽²⁾, serait particulier aux mélanges. D'une façon générale, le corps dissous peut s'accumuler à la surface; c'est le premier exemple d'un phénomène d'adsorbtion ⁽³⁾ dans un liquide. Nous verrons plus loin qu'il peut y avoir raréfaction au lieu d'accumulation à la surface.

Il est un tout autre ordre de phénomènes où l'adsorbtion est directement mesurable, c'est l'adsorbtion des gaz par le charbon, observée par Fontana et par Scheele dès 1777 et l'adsorbtion des corps dissous par les corps poreux.

L'expérience permet de mesurer directement l'excès de concentration au voisinage de la surface du corps poreux; soit x la concentration dans la masse, V le volume total de la solution, N la masse totale dissoute, S la surface du corps poreux, u la quantité de corps dissous qui vient se coller à la paroi par unité de surface

$$N = Vx + uS.$$

L'énergie utilisable de la surface liquide solide n'est

(1) *Statique des liquides*, t. II, p. 44.

(2) *Ann. der phys.*, t. XIII, 1904, p. 714.

(3) Sur l'adsorbtion : voir FREUNDLICH, *Kapillarchemie*. — G.-C. SCHMIDT, *Z. f. ph. Chem.*, t. LXXIV, 1910, p. 689. — ARRHENIUS, *Les suspensions et les phénomènes d'adsorbtion* (*Revue scientifique*, 15 avril 1911).

pas en général accessible ⁽¹⁾, tandis que dans les phénomènes capillaires elle est directement mesurable. Des phénomènes d'ordre très différents, tels que l'existence d'erreurs systématiques dans les diverses mesures de tension superficielle suivant que la surface reste la même ou se renouvelle, l'impossibilité de produire une mousse persistante dans les liquides purs, les études de M. Gouy sur la tension de vapeur des liquides électrisés ont amené à considérer la surface d'un liquide comme généralement plus concentrée que l'intérieur.

Le problème général se pose de la manière suivante : trouver des relations entre l'énergie de surface d'un fluide, la concentration interne et la concentration superficielle. Il faudra de plus dans chaque cas exprimer l'énergie superficielle en fonction des données expérimentales.

Le problème n'est pas résolu dans le cas général. On se trouve en présence de deux ordres de difficultés : d'abord le phénomène dépend du temps ; la tension superficielle varie une fois la surface formée et finit par atteindre une valeur fixe ; pour l'adsorption par les corps poreux, la durée du régime variable peut aller de quelques minutes à 196 heures ⁽²⁾.

La théorie établie indépendamment par Gibbs et par J.-J. Thomson dont nous parlerons bientôt, ne peut, par sa nature thermodynamique même, s'appliquer qu'à des états d'équilibre. On devra donc supposer le régime permanent atteint.

D'autre part, la théorie des solutions n'est guère constituée que dans le cas d'une grande dilution ; c'est le seul cas où le travail osmotique dépensé dans une variation de concentration ait une expression simple et bien

⁽¹⁾ Cependant M. Tangl a mesuré la tension à la surface eau-caoutchouc et caoutchouc paraffiné (*Ann. der Ph.*, 1911, p. 311).

⁽²⁾ SCHMIDT, *loc. cit.*, p. 49.

connue. De plus, on n'aura pas alors à tenir compte des phénomènes tels que la contraction des mélanges d'eau et d'alcool qui viendraient compliquer le problème.

Nous traiterons donc le cas restreint des solutions diluées en contact avec une paroi depuis un temps assez grand pour que l'équilibre soit atteint, en supposant que, par une variation infiniment petite de concentration, on peut passer d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre. Une relation entre l'énergie de surface, la concentration et la quantité de matière condensée à la surface est donnée par le théorème de Gibbs-Thomson ⁽¹⁾. On peut l'énoncer de la manière suivante dans le cas qui nous intéresse :

Si l'énergie de surface croît avec la concentration, celle-ci est moindre à la surface qu'à l'intérieur. Si l'énergie de surface décroît quand la concentration augmente, il y a au contraire accumulation du corps dissous à la surface.

Toutes les démonstrations supposent essentiellement que la couche superficielle, qu'il s'agisse d'une surface de séparation entre deux fluides ou entre un fluide et un solide, jouit des mêmes propriétés que l'intérieur du liquide au point de vue osmotique. On peut alors chercher l'origine de la variation d'énergie utilisable de la surface dans le travail osmotique des molécules dissoutes passant du centre à la périphérie. On applique sans difficulté les démonstrations de Gibbs ou de J.-J. Thomson à des surfaces rigides ou flexibles; la méthode de Gibbs ayant l'avantage de mettre en évidence toutes les hypothèses,

(¹) GIBBS, *Scientific Papers*, t. I, p. 229. — J.-J. THOMSON, *Appl. of dyn. to ph. and chem.*, p. 191. — EMSLANDER et FREUNDLICH, *Z. f. Ph. Ch.*, t. XLIX, 1904, p. 317 (passage de la formule de Thomson à celle de Gibbs). Une théorie différente a été proposée par Lagergren.

c'est elle que nous appliquerons à l'étude de l'énergie utilisable localisée le long de la paroi d'un tube capillaire rempli d'une solution.

Considérons une longueur du tube capillaire cylindrique assez grande pour que la surface latérale soit égale à l'unité. Le liquide est de l'eau contenant du chlorure de potassium et une substance non conductrice, tous deux à une grande dilution.

Si, par un procédé isotherme et réversible, au moyen d'un piston et d'une paroi semi-perméable, par exemple, on fait varier la concentration, la quantité d'eau variera de dm_1 mol.-g., celle de chlorure de dm_2 , celle de corps non conducteur de dm_3 ; l'entropie variera de $d\eta$. La variation d'énergie totale sera

$$dU = T d\eta + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \mu_3 dm_3,$$

où T est la température absolue.

μ_1 , μ_2 , μ_3 seront les potentiels chimiques de l'eau, du sel et du corps non conducteur.

On peut décomposer la variation d'énergie en deux parts : la variation de l'énergie dans la masse du liquide et dans la surface

$$dU = dU_M + dU_S,$$

On peut écrire

$$\begin{aligned} d\eta &= d\eta_M + d\eta_S, \\ dm_1 &= dm_{1,M} + dm_{1,S}, \\ dm_2 &= dm_{2,M} + dm_{2,S}, \\ dm_3 &= dm_{3,M} + dm_{3,S}. \end{aligned}$$

On en déduit immédiatement

$$dU = T d\eta_S + \mu_1 dm_{1,S} + \mu_2 dm_{2,S} + \mu_3 dm_{3,S}.$$

En effet, on sait que dans un système en équilibre le potentiel chimique d'un composant a une valeur unique pour toutes les phases.

Il s'ensuit que l'énergie utilisable de la solution sera une fonction de la température et des potentiels chimiques μ_1, μ_2, μ_3 des trois composants : $\psi(\mu_1, \mu_2, \mu_3, T)$; son expression développée sera

$$\psi = U - T\eta - \mu_1 m_1 - \mu_2 m_2 - \mu_3 m_3.$$

En différentiant

$$\begin{aligned} d\psi &= dU - T d\eta - \eta dT - \mu_1 dm_1 - m_1 d\mu_1 \\ &\quad - \mu_2 dm_2 - m_2 d\mu_2 - \mu_3 dm_3 - m_3 d\mu_3 \\ &= -\eta dT - m_1 d\mu_1 - m_2 d\mu_2 - m_3 d\mu_3. \end{aligned}$$

On peut, d'autre part, décomposer l'énergie utilisable en deux parties, l'une relative au centre du tube, l'autre, relative à la surface

$$\psi = \psi_M + \psi_S.$$

En raisonnant comme précédemment, on trouve

$$\begin{aligned} \psi_S &= U_S - T\eta_S - \mu_1 m_{1,S} - \mu_2 m_{2,S} - \mu_3 m_{3,S}, \\ d\psi_S &= -\eta_S dT - m_{1,S} d\mu_1 - m_{2,S} d\mu_2 - m_{3,S} d\mu_3. \end{aligned}$$

η_S est l'excès d'entropie à la surface par centimètre carré, $m_{i,S} = m_i - m_{i,M}$ est le nombre de molécules d'eau accumulées à la surface, et ainsi de suite.

Pour préciser, si le volume du tube est V , sa surface S , x la concentration (ici nous avons posé $S = 1$ pour simplifier le calcul)

$$m_3 = m_{3,M} + m_{3,S} = Vx + m_{3,S}S.$$

Quand par un processus isotherme et réversible nous faisons varier la concentration en corps organique, comme la solution est très diluée, nous pourrions admettre que le potentiel chimique μ_3 variera seul et l'on aura simplement pour ce déplacement d'équilibre infiniment petit

$$d\psi_S = -m_{3,S} d\mu_3.$$

D'autre part, les lois de Wüllner et de Pfeffer-Van't Hoff s'appliquant, une formule connue donne

$$d\mu_3 = -RT \frac{dx}{x},$$

où x est la concentration et R la constante d'Avogadro.

D'où nous tirons

$$d\psi_s = -RT m_{3,s} \frac{dx}{x}.$$

On voit que $d\psi_s$ et dx sont de signe contraire, ce qui démontre la proposition; en effet,

$$m_{3,s} = - \frac{x}{RT} \frac{d\psi_s}{dx}.$$

Si

$$(1) \quad \frac{d\psi_s}{dx} > 0, \quad m_{3,s} < 0.$$

Si

$$(2) \quad \frac{d\psi_s}{dx} < 0, \quad m_{3,s} > 0.$$

L'inégalité (1) signifie que la partie centrale de la solution s'enrichira non seulement par répartition à égal volume de la quantité de corps dissous ajouté, mais encore par des molécules provenant de la paroi du tube.

Dans le cas (2), il y aura au contraire un appel de molécules dissoutes vers la paroi du tube.

$m_{3,s}$ est d'ailleurs identique à la quantité u de l'égalité écrite page 49.

On a donc

$$(3) \quad d\psi_s = -RT \frac{u dx}{x},$$

d'où

$$(4) \quad \psi_{s,0} - \psi_s = RT \int_0^x \frac{u dx}{x},$$

où $\psi_{s,0}$ est l'énergie superficielle du dissolvant pur, ψ_s celle de la solution de concentration x .

Dans les phénomènes capillaires, la fonction $\psi(x)$ est la tension superficielle qui est mesurable directement, tandis que u est difficile à atteindre.

Au contraire, dans le cas du contact fluide-solide, il existe un grand nombre de déterminations directes de la fonction $u(x)$. De nombreuses expériences de M. Freundlich conduisent à l'équation

$$u = kx^p.$$

Cette équation, comme celle qui régit l'équilibre entre un gaz et la couche absorbée par le charbon, a une certaine analogie avec la loi d'action de masses. Il n'est donc pas étonnant qu'elle ne soit valable souvent que dans un intervalle assez restreint et pour de grandes dilutions. De plus, elle ne rend pas compte de l'existence du maximum d'adsorption observé par M. Marc et par M. Schmidt qui a proposé l'équation suivante :

$$\text{Log} \frac{S}{S-u} - A u = K x.$$

En réalité, l'expérience seule indique la formule à choisir; quand on ne rencontrera pas de maximum d'adsorption et que la concentration sera faible, on pourra essayer l'équation de Freundlich.

II. — RELATION ENTRE L'ADSORPTION ET L'ÉLECTRISATION DE CONTACT.

C'est aux considérations précédentes que nous allons essayer de relier la diminution du moment électrique par l'addition à l'électrolyte d'un corps non dissociable en ions.

Nous admettrons qu'il peut y avoir adsorption à la

paroi dans un tube capillaire. Ce n'est pas une hypothèse. Ludwig ⁽¹⁾, J.-J. Thomson et Monckman ⁽²⁾ ont observé une diminution de concentration des solutions par filtration. Des expériences précises de M. Thoulet ⁽³⁾ ont montré que seules les premières portions filtrées sont plus diluées; au bout de peu de temps, la concentration du liquide n'est pas modifiée par le passage à travers les capillaires. On conçoit d'ailleurs que la vérification n'est possible qu'avec des corps poreux; le débit du liquide passant dans un tube capillaire unique est trop faible pour que les dosages soient possibles.

Les résultats obtenus par M. Thoulet montrent qu'il doit se former une gaine de solution plus concentrée le long de la paroi du tube capillaire; une fois qu'elle sera formée, le liquide coulera sans variation de concentration. Remarquons tout de suite que, d'après le théorème de Gibbs, l'énergie utilisable de la couche de passage a diminué.

Nous allons intégrer l'équation (3) en admettant la loi de Freundlich; en second lieu, nous chercherons une relation entre l'énergie utilisable et le moment de la couche électrique. Nous aurons ainsi, entre cette quantité et la concentration de la solution, une relation comparable à l'expérience.

En admettant la relation

$$u = kx^p,$$

nous intégrons immédiatement l'équation (3)

$$\psi_0 - \psi = \frac{RTk}{p} x^p,$$

⁽¹⁾ *Z. f. rat. Med.*, t. VIII, 1849, p. 19.

⁽²⁾ Voir J.-J. THOMSON, *Op. cit.*, p. 51.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. C, 1885, p. 1003; t. CXLVI, 1908, p. 95.

ou

$$(5) \quad 1 - \frac{\psi}{\psi_0} = \frac{RT}{\psi_0} \frac{k}{p} x^p$$

(en supprimant l'indice s de ψ_s).

Il faut maintenant exprimer ψ en fonction de nos données expérimentales. Remarquons d'abord que l'énergie utilisable superficielle se confond avec l'énergie potentielle de la couche électrique. En effet, si l'on fait varier la concentration (voir p. 52), l'énergie totale de la couche de passage varie; il se produira un phénomène calorifique et en même temps une variation de l'énergie du condensateur équivalent à la couche électrique. Cette dernière énergie étant la différence entre l'énergie totale et l'énergie calorifique, il s'ensuit qu'elle est égale à ψ .

Si q est la densité électrique, δ l'épaisseur de la couche électrique, ε la différence de potentiel de contact,

$$\psi = \frac{1}{2} q \varepsilon.$$

On a d'ailleurs

$$q = \frac{\varepsilon}{4 \pi \delta},$$

$$\mathfrak{N} = \frac{\varepsilon}{4 \pi}.$$

Nous supposons que ces équations sont relatives à la solution de concentration x .

Pour $x = 0$, nous avons des relations analogues :

$$\psi_0 = \frac{1}{2} q_0 \varepsilon_0,$$

$$q_0 = \frac{\varepsilon_0}{4 \pi \delta_0},$$

$$\mathfrak{N}_0 = \frac{\varepsilon_0}{4 \pi}.$$

L'expérience nous a donné $y = \frac{\mathfrak{N}}{\mathfrak{N}_0}$. C'est en fonction de

cette quantité que nous devons exprimer $\frac{\psi}{\psi_0}$ pour l'introduire dans (5)

$$\frac{\psi}{\psi_0} = \frac{q\varepsilon}{q_0\varepsilon_0} = \frac{\delta_0}{\delta} \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_0^2} = \frac{\delta_0}{\delta} \frac{\partial \mathcal{N}^2}{\partial \mathcal{N}_0^2} = \frac{\delta_0}{\delta} \gamma^2.$$

Comme le nombre des inconnues est supérieur au nombre des équations, une hypothèse est nécessaire. Si nous admettons que la présence de molécules non dissociées en ions influe sur la différence de potentiel sans faire varier l'espace intermoléculaire, nous aurons

$$(6) \quad \frac{\psi}{\psi_0} = \gamma^2.$$

En comparant à (5), nous obtenons

$$1 - \gamma^2 = \frac{RT}{\psi_0} \frac{k}{p} x^p = \lambda x^p.$$

C'est la formule trouvée expérimentalement dans le Chapitre précédent.

Avant de la discuter, il faut examiner de plus près la base de ce raisonnement.

Supposons, avec M. Gouy, que toute molécule isolante a un moment électrique. Quand elle sera attirée par la paroi, elle modifiera la différence de potentiel de contact. Il pourra y avoir formation d'une couche électrique triple au lieu d'une couche double, mais l'effet résultant sera toujours une modification de ε . Nous sommes amenés ainsi à relier les phénomènes de filtration à la modification de la courbe électrocapillaire que M. Gouy ⁽¹⁾ a mise en évidence dans un grand nombre de solutions minérales et organiques; au point de vue du sens de l'adsorption, il faut remarquer que presque toutes les

(1) *Comptes rendus*, 3 décembre 1900; *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIX, 1903, p. 145; t. VIII, 1906, p. 291; t. IX, 1906, p. 75; *Comptes rendus*, t. CXLVI, 1908, p. 612.

substances dissoutes abaissent le maximum de tension superficielle; seuls quelques sels minéraux le relèvent légèrement, ce qui indiquerait une adsorption négative. De plus, certains corps non conducteurs ne produisent pas seulement un abaissement du maximum, mais ils modifient aussi la forme de la courbe qui peut être tronquée. La troncature sépare nettement les parties ascendantes (type phénol) ou descendantes (type alcool propylique normal) de la courbe électrocapillaire de la solution et de la courbe du solvant pur.

L'hypothèse du moment électrique moléculaire a permis à M. Gouy d'expliquer les troncatures anodique ou cathodique, en supposant que les molécules d'un corps donné tournent l'un ou l'autre de leurs pôles vers le mercure. Il y a ainsi formation d'une couche triple à la surface mercure-électrolyte.

Ajoutons que M. Gouy, dès le début, avait vu, dans les phénomènes qu'il a étudiés, l'action de forces analogues à celles des corps poreux, *forces électives à un très haut degré*.

Nos expériences s'expliquent précisément en admettant que les forces dont le siège est la surface de séparation d'un solide et d'un liquide, influent sur l'électrification de contact.

Dans le cas des alcools méthylique et éthylique, la courbe est représentée par l'équation

$$1 - \gamma^2 = \lambda x^p$$

jusque dans une région où la courbe de conductibilité éprouve un changement d'allure. C'est une transformation moléculaire de la solution qui déplace par contre-coup l'équilibre d'adsorption. A notre point de vue, la dilution ne pourra plus être considérée comme très grande.

Cependant le sens du phénomène est encore prévu par le théorème de Gibbs-Thomson,

Les courbes de l'alcool isobutylique et du phénol se décomposent chacune en deux portions distinctes :

$$1 - y^2 = \lambda_1 x^{p_1},$$

$$1 - y^2 = \lambda_2 x^{p_2}.$$

La courbe de conductibilité ne présente aucune anomalie dans la région de l'intersection.

Il faut tenir compte ici de la solubilité limitée des deux corps. D'après ce que nous avons vu, la concentration est plus grande le long de la paroi qu'au centre du tube.

Il viendra un moment où des globules de phénol, par exemple, se déposeront le long du verre; au centre, il y aura une solution non saturée; à la surface, une solution saturée en présence du corps dissous qui se sépare. La couche de passage contient une phase de plus.

Rien n'est modifié dans la théorie exposée précédemment, si ce n'est que l'équation

$$u = kx^p$$

n'exprime plus l'équilibre entre deux solutions de phénol, mais entre une solution de phénol et un mélange d'eau phéniquée et de phénol hydraté. L'équation conservera la même forme, mais la valeur numérique des coefficients aura changé. L'abscisse du point d'intersection des deux courbes donne la concentration à partir de laquelle il y a saturation superficielle.

L'abaissement du moment d'électrisation en régime permanent s'explique donc par la théorie de l'adsorption.

Celle-ci s'accorde avec l'existence de l'état variable. Nous avons vu, en effet, que dans les phénomènes d'adsorption, l'équilibre n'est atteint souvent que très lentement et il en est de même pour l'électrisation de contact.

Mais la forme des courbes représentant la période

variable reste inexpliquée. Dans le cas d'une solution saline pure, nous avons rencontré la baisse continue que Helmholtz attribue à un mouillage de plus en plus parfait, sans d'ailleurs préciser ce qu'il entend par une paroi bien mouillée.

La cause du maximum de la force électromotrice, observée dans le cas des solutions organiques, demeure inconnue.

Une fois le régime permanent atteint, il est nécessaire, nous l'avons vu, d'attendre que la pression soit établie depuis un certain temps, dix ou vingt minutes par exemple, pour que la force électromotrice prenne une valeur fixe. Cela peut tenir à ce qu'il faut, pour que l'équilibre électrique soit atteint, que l'équilibre physico-chimique entre les concentrations centrale et périphérique soit établi. Comme la concentration centrale est forcément celle du liquide contenu dans le vase d'alimentation, puisqu'il y a écoulement, la quantité de corps dissous absorbée variera jusqu'à prendre une valeur déterminée par la relation d'équilibre stable entre u et x . Dans le même ordre d'idées, il semble qu'on atteigne plus vite le régime permanent en maintenant toujours une légère pression, 1^{cm} de mercure, par exemple, pour que le liquide coule constamment.

Remarque sur le tracé des courbes : $\frac{E}{P} = f(x)$.

Nous avons, en tenant compte des résultats de ce Chapitre,

$$\frac{E}{P} = a = \mathfrak{N} \frac{\rho}{r_1} = \mathfrak{N}_0 \sqrt{1 - \lambda x^p} \frac{\rho}{r_1}.$$

Calculons le coefficient angulaire de la tangente à l'origine,

$$\left(\frac{da}{dx} \right)_0.$$

En prenant les dérivées logarithmiques

$$\frac{1}{a} \frac{da}{dx} = \frac{1}{y} \frac{dy}{dx} + \frac{1}{r} \frac{dr}{dx} - \frac{1}{z} \frac{dz}{dx}.$$

Pour $x = 0$

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_0 = 0, \quad \left(\frac{dr}{dx}\right)_0 = 0,$$

d'après la forme des courbes de conductibilité, par suite

$$\left(\frac{da}{dx}\right)_0 = -a_0 \left(\frac{d \operatorname{Log} z}{dx}\right)_0 = -a_0 \operatorname{Log} \Lambda.$$

Le coefficient angulaire de la tangente au point $x = 0$ de courbes $a = f(x)$ est, pour les solutions étudiées, proportionnel au logarithme de la viscosité relative de la solution normale (voir Chap. II).

CHAPITRE VI.

Étude de la couche adsorbée.

L'expérience nous a conduit à admettre que la quantité u de corps dissous qui vient adhérer à l'unité de surface du tube est liée à la concentration par l'équation

$$(1) \quad u = kx^p,$$

le moment électrique relatif étant donné par l'équation

$$(2) \quad 1 - \gamma^2 = \lambda x^p$$

avec

$$(3) \quad \lambda = \frac{kRT}{p\psi_0}.$$

ψ_0 est l'énergie par unité de surface de la couche électrique du solvant pur

$$(4) \quad \psi_0 = \frac{\epsilon_0^2}{8\pi\delta} = \frac{2\pi N_0^2}{\delta}$$

et

$$\mathfrak{N}_0 = a_0 \frac{\tau_{10}}{\rho_0}.$$

Les équations (3) et (4) renferment trois inconnues k , ψ_0 , δ . Pour calculer u , il faudra donc faire une hypothèse sur l'épaisseur de la couche électrique.

Il est vraisemblable qu'elle est de l'ordre des quantités analogues calculées par lord Kelvin dans le cas du contact de deux métaux ⁽¹⁾ et par M. Lippmann en électrocapillarité ⁽²⁾.

Comme dans ce Chapitre nous ne chercherons pas à faire des calculs rigoureux, mais à nous rendre compte de l'ordre de grandeur de certains nombres, nous pourrons admettre que $\delta = 10^{-8}$ cm environ.

Nous pouvons alors éliminer ψ_0 entre les équations (3) et (4), ce qui nous donne

$$(5) \quad k = \frac{2\pi\mathfrak{N}_0^2}{RT\delta} \lambda p;$$

on pourra ainsi calculer la quantité de corps dissous qui adhère à la paroi.

On peut même, dans un cas particulier, en déduire l'épaisseur τ de la couche adsorbée.

Soit x_s la concentration à la surface

$$u = \tau x_s.$$

En général x_s est inconnu, mais on peut aller plus loin dans le cas des corps à solubilité limitée.

Supposons qu'on ait atteint la concentration de saturation à la paroi définie par la solution commune des

⁽¹⁾ Voir Chapitre I.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. XCV, 1882, p. 686.

équations

$$(6) \quad \begin{cases} 1 - \gamma^2 = \lambda_1 x^{p_1}, \\ 1 - \gamma^2 = \lambda_2 x^{p_2}, \end{cases}$$

si nous admettons que la solubilité du phénol, par exemple, n'est pas influencée sensiblement par le voisinage de la paroi, la concentration x_s sera celle qui correspond à la saturation d'une solution phéniquée. C'est une quantité connue; on pourra donc en déduire l'épaisseur de la couche chimique :

$$\tau = \frac{u}{x_s} = k_1 \frac{x^{p_1}}{x_s} = \frac{2\pi \mathfrak{N}_0^2}{RT\delta} \frac{x^{p_1}}{x_s} \lambda_1 p_1 = \frac{2\pi \mathfrak{N}_0^2}{RT\delta} \frac{x^{p_2}}{x_s} \lambda_2 p_2,$$

où x est donné par les équations (6).

Il faut remarquer que le facteur

$$2\pi \frac{\mathfrak{N}_0^2}{RT\delta}$$

est indépendant du corps non conducteur dissous. Nous le calculerons donc séparément.

1. *Calcul du moment* $\mathfrak{N}_0$. — Nous exprimerons toutes les quantités en C. G. S. électrostatiques :

$$\mathfrak{N}_0 = \left(\frac{E}{P} \right)_0 \frac{\eta_0}{\rho_0}.$$

$\frac{E}{P}$ vaut 0,00612 Daniell = 6,12.1,08.10⁻³ volt-cm de mercure ou

$$\begin{aligned} \frac{E}{P} &= \frac{6,12 \times 1,08 \times 10^{-3} \times 10^{-8}}{3 \times 10^{10} \times 13300} \\ &= 1,6 \times 10^{-9} \text{ électrostatique C.G.S. par dyne-cm}^2. \end{aligned}$$

La résistivité de la solution de KCl millinormale

est (à 18°) 5078 ohm-cm.

$$\rho_0 = \frac{5078 \times 10^9}{9 \times 10^{20}} \text{ électrostatiques C.G.S.,}$$

$$\tau_0 = 10^{-2} \text{ C.G.S.,}$$

$$\begin{aligned} \partial \mathcal{R}_0 &= \frac{1,6 \times 10^{-9} \times 10^{-2} \times 9 \times 10^{20}}{5080 \times 10^9} \\ &= \frac{1,6 \times 9}{2,08} \times 10^{-3} = 2,8 \times 10^{-3} \text{ C.G.S. électrostatiques.} \end{aligned}$$

Ce qui correspond à une différence de potentiel de contact :

$$\varepsilon_0 = 4\pi \partial \mathcal{R}_0 = 35 \times 10^{-3} \text{ (ou 1,05 volt).}$$

$$2. \quad R = 8,4 \times 10^7 \text{ C.G.S.,}$$

$$T = 273 + 18 = 291^\circ,$$

$$\frac{2\pi \partial \mathcal{R}_0^2}{RT_0} = \frac{2\pi \cdot 2,8 \cdot 10^{-6}}{8,4 \cdot 10^7 \cdot 291 \cdot 10^{-8}} = 2,1 \times 10^{-7}.$$

3. *Solution de phénol.* — La concentration doit être comptée ici en molécules-grammes pour une masse totale de 1^g (et non de 1000^g comme dans le Chapitre précédent).

Soient x une concentration évaluée ainsi, ξ la même concentration en mol-g pour 1000 :

$$x = \xi \cdot 10^{-3},$$

$$\log \xi = \log x + 3.$$

On a ainsi

$$\begin{aligned} \log(1 - y^2) &= \log \lambda + p \log \xi \\ &= \log \lambda + 3p + p \log x \\ &= \log \Lambda + p \log x, \end{aligned}$$

en posant

$$\log \Lambda = \log \lambda + 3p.$$

Ici

$$\log \Lambda_1 = -0,567 + 3 \times 1,65 = 4,38;$$

$$\Lambda_1 = 24000.$$

G.

Le point d'intersection des deux droites est à l'abscisse

$$\log \xi = -0,226 = \bar{1},774,$$

$$\log x = \bar{4},774,$$

$$x = 0,594 \times 10^{-3},$$

$$x_s = 0,712 \times 10^{-3},$$

puisque la solubilité du phénol est 6,7 pour 100.

$$\begin{aligned} \tau &= 2,1 \times 10^{-7} \frac{x^{p_1}}{x_s} \Lambda_1 \rho_1 \\ &= 2,1 \times 10^{-7} \frac{(0,594 \times 10^{-3})^{1,65}}{0,712 \times 10^{-3}} \times 2,4 \times 10^4 \times 1,65 \\ &= 51 \times 10^{-6} \text{ cm ou } 510 \mu\mu. \end{aligned}$$

4. Solution d'alcool isobutylique :

$$\log \Lambda_1 = 0,054 + 3 \times 1,33 = 3,93,$$

$$\Lambda_1 = 8500,$$

$$\log \xi = -0,296 = \bar{1},704,$$

$$\log x = \bar{4},704,$$

$$x = 0,506 \times 10^{-3},$$

$$x_s = 1,35 \times 10^{-3},$$

puisque la solution de l'alcool isobutylique est d'environ 10 pour 100 :

$$\begin{aligned} \tau &= 2,1 \times 10^{-7} \frac{x^{p_1}}{x_s} \Lambda_1 \rho_1 \\ &= 2,1 \times 10^{-7} \frac{(5,06 \times 10^{-4})^{1,33}}{1,35 \times 10^{-3}} \times 0,85 \times 10^4 \times 1,33 \\ &= 83 \times 10^{-6} \text{ cm ou } 830 \mu\mu. \end{aligned}$$

Les nombres trouvés sont notablement inférieurs au diamètre des tubes capillaires employés ici (le plus étroit de tous, qui a servi dans des expériences sur le phénol, avait un diamètre d'environ 3×10^{-2} mm) et d'une façon générale à ceux qui ont servi aux physiciens qui ont étudié la loi de Poiseuille. Il n'y a pas de contradiction entre celle-ci et l'existence d'une couche plus

concentrée, adhérente à la paroi, pourvu qu'au centre du tube le liquide ne soit soumis qu'au frottement intérieur ⁽¹⁾ et échappe aux forces d'attraction qui produisent l'accumulation de matière sur l'épaisseur τ .

Celle-ci dépendant de la nature des corps dissous, on peut s'attendre à ce que la limite inférieure de la loi des diamètres ne soit pas la même pour toutes les solutions.

La vérification expérimentale directe de cette remarque serait malheureusement rendue difficile par les poussières qu'il faudrait éviter absolument, étant donné le diamètre trop petit des tubes à employer (de l'ordre de $\frac{1}{1000}$ de mm).

Pour trouver des relations entre ces phénomènes et la constitution chimique des corps dissous, il faudrait tracer les courbes de régime permanent

$$y = \varphi(x)$$

pour un très grand nombre de solutions. Tout ce que nous pouvons remarquer actuellement, c'est que l'exposant p semble croître rapidement avec le poids moléculaire, mais rien n'autorise à généraliser ce fait.

Les recherches sur des corps non-ionisés pourraient-elles, par généralisation, nous renseigner sur le rôle des corps ionisés dans l'électrisation du contact ?

Pour répondre à cette question, il faudrait d'abord savoir quel est, dans les diverses solutions, le facteur qui détermine la formation de la couche double. Les ions H^+ et OH^- très mobiles et très absorbables, provenant de la dissociation de l'eau, jouent-ils, dans tous les cas, le rôle prépondérant que M. Perrin a mis en évidence en milieu acide et basique ? Il faudrait savoir si, pour une même paroi, pour une solution à la même concentra-

(1) Voir BRILLOUIN, *Leçons sur la viscosité*, t. I, p. 47.

tion en ions H^+ et OH^- le moment électrique est le même.

L'étude de l'eau distillée très pure fournirait une réponse précise, mais de telles expériences seraient peu pratiques. Il vaudrait mieux comparer des solutions salines différentes. Dans le cas où la dilution ne serait pas très grande, l'adsorption de la fraction non dissociée du corps dissous viendrait se superposer à celle de ses ions, ce qui compliquerait encore le phénomène.

L'épaisseur de la couche chimique adhérente trouvée ici se rapproche des plus grands des nombres trouvés par Fischer ⁽¹⁾ (plusieurs centaines de $\mu\mu$) pour des couches de corps huileux déposés sur le mercure. Dans les deux cas, il s'agit de couches hétérogènes. Les nombres trouvés pour des couches homogènes sont bien plus faibles, 25 $\mu\mu$ au plus (Ihmori, Vincent).

Les dernières couches adhérentes sont relativement loin de la paroi; aussi la solubilité faible, mais non nulle de celle-ci, assure peut-être le mouillage du tube, mais n'intervient probablement pas dans la valeur prise par le moment électrique à l'état permanent. La paroi peut aussi jouer un rôle par pénétration de charges.

Nous avons, dans ce qui précède, laissé de côté le phénomène de transport électrique des suspensions, dont l'étude quantitative précise est très délicate. Ses étroites relations avec les phénomènes importants de précipitation et de coagulation, nous amènent à nous demander quelle forme prendra ici l'action du corps non conducteur dissous. Il faut supposer d'abord essentiellement que les particules en suspension ne sont pas conductrices, sinon la théorie de Helmholtz ne s'appliquerait plus. Dans ce cas restreint, on pourra s'attendre à voir la vitesse de transport diminuée par la présence du corps non conducteur. On pourrait aussi examiner si la stabilité

(¹) W. A., t. LXVIII, 1899, p. 414.

des colloïdes se rapprochant le plus des suspensions ne serait pas modifiée.

Le phénomène étudié ici a probablement une portée générale sous la forme de relations entre l'adsorption et l'électrification de contact; nous avons vu quels étaient ses rapports avec l'électrocapillarité. L'action de la gélatine et d'autres colloïdes sur la différence de potentiel cathodique ne peut pas, comme l'a montré M. Ch. Marie ⁽¹⁾, s'expliquer par une augmentation de viscosité. L'électrolyse apporte ici une source énorme de complications; l'état permanent ne doit pas pouvoir s'établir; cependant il y a, très probablement, corrélation entre les deux phénomènes.

RÉSUMÉ.

Nous avons montré dans ce travail qu'un corps soluble non conducteur peut changer la valeur de l'électrification de contact à la surface diélectrique-électrolyte.

La méthode de mesure des forces électromotrices de filtration, décrite dans le Chapitre II, nous a permis de définir, pour une paroi et un liquide donnés, un régime permanent dont nous avons étudié l'établissement. En comparant à une solution saline pure la même solution où un certain poids d'eau est remplacé par un poids égal de corps soluble non conducteur, on constate une diminution du moment d'électrification. Les corrections de viscosité et de conductibilité étant faites, j'ai étudié le moment d'électrification pour diverses concentrations des solutions d'alcools méthylique, éthylique, isobutylique et de phénol.

La fonction trouvée est décroissante. A une dilution

(1) *Revista del Museo de la Plata*, 27, t. IV, 1910, p. 131.

suffisamment grande, les résultats expérimentaux sont représentés par l'équation :

$$1 - \left(\frac{\partial \pi}{\partial \pi_0} \right)^2 = \lambda x^p,$$

où λ et p sont deux constantes caractéristiques du corps dissous.

La théorie thermodynamique de l'adsorption m'a permis de relier ce dernier phénomène à l'électrisation de contact, de retrouver l'équation précédente et d'expliquer les discontinuités observées sur les courbes du phénol et de l'alcool isobutylique par la saturation de la couche liquide plus concentrée, adhérente à la paroi. Enfin, j'ai pu, dans le même ordre d'idées, évaluer l'épaisseur de cette région.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 mai 1911.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 19 mai 1911.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Détermination des poids moléculaires par la méthode
des tensions superficielles.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 mai 1911.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 19 mai 1911.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
47543 Quai des Grands-Augustins, 55.

